

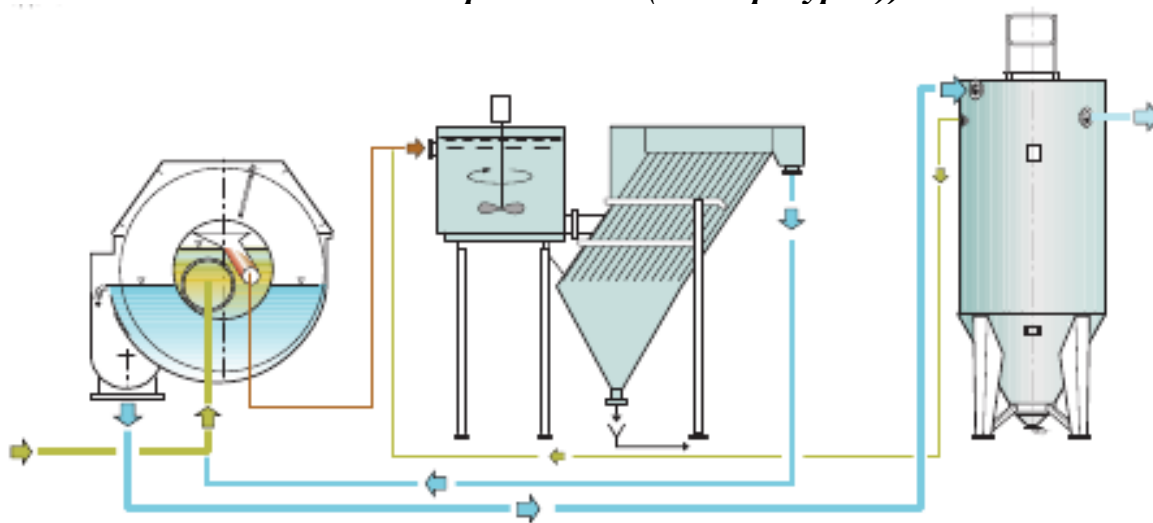
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА ІМЕНІ О. М. БЕКЕТОВА

К. Б. Сорокіна

ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИСТКИ ВОДИ (ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ВОДОПІДГОТОВКИ)

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів 3 курсу денної і заочної форм навчання
за напрямками підготовки 6.060101 – Будівництво (фахове спрямування
«Водопостачання та водовідведення») і
6.060103 – Гідротехніка (водні ресурси))*



Харків – ХНУМГ ім. О. М. Бекетова – 2016

Сорокіна К. Б. Теоретичні основи технології очистки води (Теоретичні основи водопідготовки) : конспект лекцій (для студентів 3 курсу денної і заочної форм навчання за напрямом підготовки 6.060101 – Будівництво (фахове спрямування «Водопостачання та водовідведення») і 6.060103 – Гідротехніка (водні ресурси)) / К. Б. Сорокіна; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2016. – 128 с.

Автор: доц., канд. техн. наук К. Б. Сорокіна

Рецензент: доц., канд. техн. наук Г. І. Благодарна

Затверджено кафедрою водопостачання, водовідведення та очищення вод, протокол № 1 від 28.08.2014 р.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП.....	5
1. <i>ЗМ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ГЕТЕРОГЕННИХ ДОМІШОК</i>	6
<i>Тема 1. СКЛАД, ХАРАКТЕРИСТИКА ДОМІШОК І ЗАБРУДНЕНЬ ПРИРОДНИХ І СТИЧНИХ ВОД</i>	6
1. Загальні поняття про домішки води.....	6
2. Класифікації природних вод.....	7
3. Показники якості води.....	8
4. Класифікація домішок за фазово-дисперсним станом і орієнтовний вибір процесів і способів (методів) очищення води на її основі.....	20
<i>Контрольні питання</i>	20
<i>Тема 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ВИДАЛЕННЯ ЗАВИСЛИХ РЕЧОВИН МЕХАНІЧНИМИ МЕТОДАМИ</i>	22
1. Основні властивості і характеристики завислих речовин.....	22
2. Седиментаційні методи видалення грубодисперсних речовин.....	23
3. Основні закономірності видалення грубодисперсних завислих речовин у відцентровому, електричному полях і в завислому шарі.....	28
<i>Контрольні питання</i>	34
<i>Тема 3. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ВИДАЛЕННЯ ЗАБРУДНЕНЬ З ВОДИ МЕТОДОМ ФЛОТАЦІЇ І ЕЛЕКТРОФЛОТАЦІЇ</i>	35
1. Особливості механізму дії флотації.....	35
2. Вплив поверхнево-активних речовин на процеси флотації.....	38
3. Способи диспергування бульбашок газу при флотації та їх зв'язок з механізмом флотації.....	40
4. Конструктивне оформлення флотаційного очищення води.....	41
<i>Контрольні питання</i>	43
<i>Тема 4. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОСВІТЛЕННЯ ВОДИ ФІЛЬТРУВАННЯМ</i>	44
1. Основні типи і характеристики фільтрів і фільтрувальних перегородок.....	44
2. Фільтруючі матеріали для зернистих фільтрів.....	47
3. Основні закономірності процесу фільтрування через зернисті завантаження.....	50
4. Підвищення брудомісткості зернистих фільтрів.....	56
<i>Контрольні питання</i>	58
<i>Тема 5. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ВИДАЛЕННЯ З ВОДИ ТОНКОДИСПЕРСНИХ ЗАВИСЛИХ РЕЧОВИН І КОЛОЇДІВ МЕТОДАМИ АГРЕГАЦІЇ ДОМІШОК</i>	58

1. Основні властивості та характеристики колоїдів.	
Електрокінетичні явища і стійкість гідрофобних систем.....	58
2. Фізико-хімічні основи теорії процесу коагуляції колоїдів.	
Види коагулянтів.....	60
3. Фізико-хімічні основи теорії процесу флокуляції колоїдів.	
Види флокулянтів.....	72
4. Інтенсифікація процесу коагуляції і флокуляції.....	76
Контрольні питання.....	78
2. ЗМ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ	
ВОДИ ВІД ГОМОГЕННИХ ДОМІШОК.....	80
Тема 6. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ АДСОРБЦІЙНОГО І	
ІОНООБМІННОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ	80
1. Суть адсорбційного очищення води та сфери його застосування.....	80
2. Характеристика адсорбентів та їх регенерація.....	82
3. Особливості процесу адсорбції.....	85
4. Апаратурне оформлення адсорбційного очищення води.....	88
5. Суть іонообмінного методу очищення води і сфери	
його застосування.....	90
6. Особливості іонообмінного процесу.....	93
7. Технологія іонообмінної підготовки води.....	93
Контрольні питання.....	94
Тема 7. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ БАРОМЕМБРАННИХ	
ТЕХНОЛОГІЙ.....	95
1. Характеристика баромембранних процесів.....	95
2. Види та характеристики мембран.....	100
3. Вплив технологічних параметрів на мембранні процеси.....	101
Контрольні питання.....	103
Тема 8. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ БІОЛОГІЧНОГО ТА	
БІОХІМІЧНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ.....	103
1. Суть і сфери застосування біологічного очищення води.....	103
2. Аеробні процеси очищення води від органічних речовин.....	104
3. Анаеробні процеси очищення води.....	106
4. Технологія біологічного очищення води.....	107
5. Переробка осадів стічних вод.....	110
Контрольні питання.....	111
Тема 9. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ДЕСТРУКТИВНОЇ	
ОЧИСТКИ ВОДИ.....	112
1. Обробка води сильними окислювачами.....	113
2. Використання випромінювань для обробки води.....	121
3. Електрохімічна деструкція забруднень.....	124
4. Магнітна обробка води.....	125
Контрольні питання.....	126
РЕКОМЕНДОВАНИЙ СПИСОК ДЖЕРЕЛ.....	127

ВСТУП

Склад природних вод постійно змінюється в результаті процесів окисдування і відновлення, які протікають в них, седиментації диспергованих та колоїдних домішок, солей, як наслідок зміни тиску і температури; іонообміну між водою й донними відкладеннями; збагачення вод мікроелементами внаслідок біохімічних процесів; змішення вод різного живлення.

У поверхневих водотоках спостерігається самоочищення води за рахунок фізичних, хімічних і біологічних процесів, чому сприяє аерація, перемішування, декантація суспензій, розбавлення забруднень у великій масі води. Під дією простих водних організмів, мікробів-антагоністів, бактеріофагів і антибіотиків біологічного походження, під впливом біохімічних й окисних процесів гинуть патогенні бактерії та віруси.

Самоочищення води, як правило, не забезпечує необхідної її якості для виробничих і господарсько-питних потреб. Тому практично завжди поверхнева вода потребує кондиціювання її властивостей з доведенням їх до вимог споживача.

Господарська діяльність людини істотно впливає на стан вододжерел як в якісному, так і в кількісному відношенні. Одним з її чинників є змив з сільсько-господарських угідь хімічних добрив та скидання у водоймища недостатньо очищених стічних вод, вод теплових і атомних електростанцій. Внаслідок цього інтенсивно розвиваються планктон й макрофіти, які викликають заростання водоймищ, підвищення кольоровості води, виникнення присмаків і запахів, що погіршує санітарний стан вододжерел.

Таким чином, при виборі технології водопідготовки необхідно визначити якість води джерела, тобто склад і концентрацію домішок, що містяться в ній, а потім зіставити з вимогами, що пред'являються.

Важливу роль в охороні водойм від забруднення шкідливими домішками набувають різні способи очищення стічних вод, які дають можливість видаляти з води забруднювальні речовини і солі, утилізувати цінні компоненти як вторинну сировину та повертати їх у виробництво. Хімічне оброблення дає змогу також вирішити проблему використання очищених стічних вод для технічного водопостачання з організацією на цій основі замкнених циклів, що сприяє ефективному вирішенню проблеми раціонального використання водних ресурсів.

1 ЗМ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ГЕТЕРОГЕННИХ ДОМІШОК

Тема 1. СКЛАД, ХАРАКТЕРИСТИКА ДОМІШОК І ЗАБРУДНЕНЬ ПРИРОДНИХ І СТІЧНИХ ВОД

- 1. Загальні поняття про домішки води**
- 2. Класифікації природних вод**
- 3. Показники якості води**
- 4. Класифікація домішок за фазово-дисперсним станом і орієнтовний вибір процесів і способів (методів) очищення води на її основі**

1. Загальні поняття про домішки води

Природні води є складною багатокомпонентною динамічною системою, до складу якої входять:

- солі (переважно у вигляді іонів, молекул і комплексів);
- органічні речовини (у молекулярних сполуках і в колоїдному стані);
- гази (у вигляді молекул і гідратованих сполук);
- дисперговані домішки, гідробіонти (планктон, бентос, нейстон, пагон); бактерії і віруси.

У завислому стані в природних водах містяться глинисті, піщані, гіпсові та вапняні частинки, в колоїдному - різні речовини органічного походження, кремнієкислота, гідроксид заліза (III), фульвокислоти, гумати, в істинно розчиненому - в основному мінеральні солі, що збагачують воду іонами.

Наявність у воді завислих речовин свідчить про її забрудненість твердими нерозчинними домішками - частинками глини, піску, мула, водоростей та іншими речовинами мінерального або органічного походження. Розміри завислих речовин варіюються від колоїдних до грубодисперсних частинок (таблиця 1.1).

Таблиця 1.1 – Характеристики завислих речовин

Завислі речовини	Розмір	Гідравлічна крупність, мм/с	Час осадження частинок на глибину 1 м
Колоїдні домішки	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-6}$	$7 \cdot 10^{-6}$	174 роки
Тонка глина	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-5} - 17 \cdot 10^{-5}$	0,5 – 2 міс.
Глина	$27 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	2 діб
Мул	$5 \cdot 10^{-2} - 27 \cdot 10^{-3}$	1,7 – 0,5	10 – 30 хв.
Пісок:			
дрібний	0,1	7	2,5 хв.
середній	0,5	50	20 с.
крупний	1,0	100	10 с.

З речовин, які дисоціюють у водних розчинах на іони, у воді розчиняються більшість мінеральних солей, кислот і гідроксидів. Найчастіше в природних водах зустрічаються гідрокарбонати, хлориди і сульфати лужно-земельних і

лужних металів, в меншій мірі – їх нітрати, нітрити, силікати, фториди, фосфати та ін.

З розчинених в природних водах газів істотний вплив на їх властивості чинять: оксид вуглецю (IV), кисень, сірководень, метан, азот. Їх вміст у воді визначається природою і парціальним тиском газу, складом водного середовища, температурою.

Значним постачальником органічних речовин в природну воду є ґрунтовий гумус, продукти життєдіяльності й розкладання рослинних та тваринних організмів, стічні води побутових і промислових підприємств.

Забрудненість води мікроорганізмами залежить від походження і характеру джерела. Найбільш чистими в цьому відношенні є артезіанські води, але і вони можуть забруднюватися внаслідок транспортування їх по трубах і порушення санітарного режиму в місцях водозабору. Особливо схильні до забруднення мікроорганізмами поверхневі води, тому використання їх в неочищеному вигляді завжди представляє велику небезпеку у зв'язку з можливістю виникнення і розповсюдження інфекційних захворювань.

2. Класифікації природних вод

Найменування показників	Типи природних вод	Значення	
Поверхневі води			
Каламутність, мг/дм ³	малокаламутні середньої каламутності каламутні висококаламутні	до 50 50-250 250-1500 більше 1500	
Прозорість	прозора слабокаламутна середньокаламутна каламутна дуже каламутна	за шрифтом Снеллена	вміст зависі, мг/дм ³
		> 30	< 5
		25 – 30	5 – 20
		20 – 25	20 – 50
		10 – 20	50 – 300
		< 10	> 300
Забарвленість, град.	дуже мала мала середня висока дуже висока	забарвленість, град. Pt-Co шкали	перманганатна окислюваність, мгО ₂ /дм ³
		< 25	< 2,5
		25 – 50	2,5 – 6,0
		50 – 80	6,0 – 12,0
		80 – 120	12,0 – 20,0
		> 120	> 20

<i>Найменування показників</i>	<i>Типи природних вод</i>	<i>Значення</i>
Підземні води		
Ступінь мінералізації, г/дм ³	прісні слабкосолонуваті солонуваті сильносолонуваті солоні сильносолоні (морської солоності) розсоли	до 1 1-3 3-5 5-10 10-25 25-50 > 50
pH	лужні слаболужні нейтральні слабокислі кислі	11-14 8-10 7 4-6 1-3
Жорсткість загальна, ммоль/л	дуже м'які м'які помірно жорсткі жорсткі дуже жорсткі	до 1,5 1,5-3 3-6 6-9 більше 9
Залізо й марганець, мг/ дм ³	група А група Б група В	Fe, Mn - в мінеральній формі, Щ _о > 2 ммоль/ дм ³ ; Fe, Mn - в мінеральній формі, Щ _о < 2 ммоль/ дм ³ ; Fe, Mn - в органічній формі

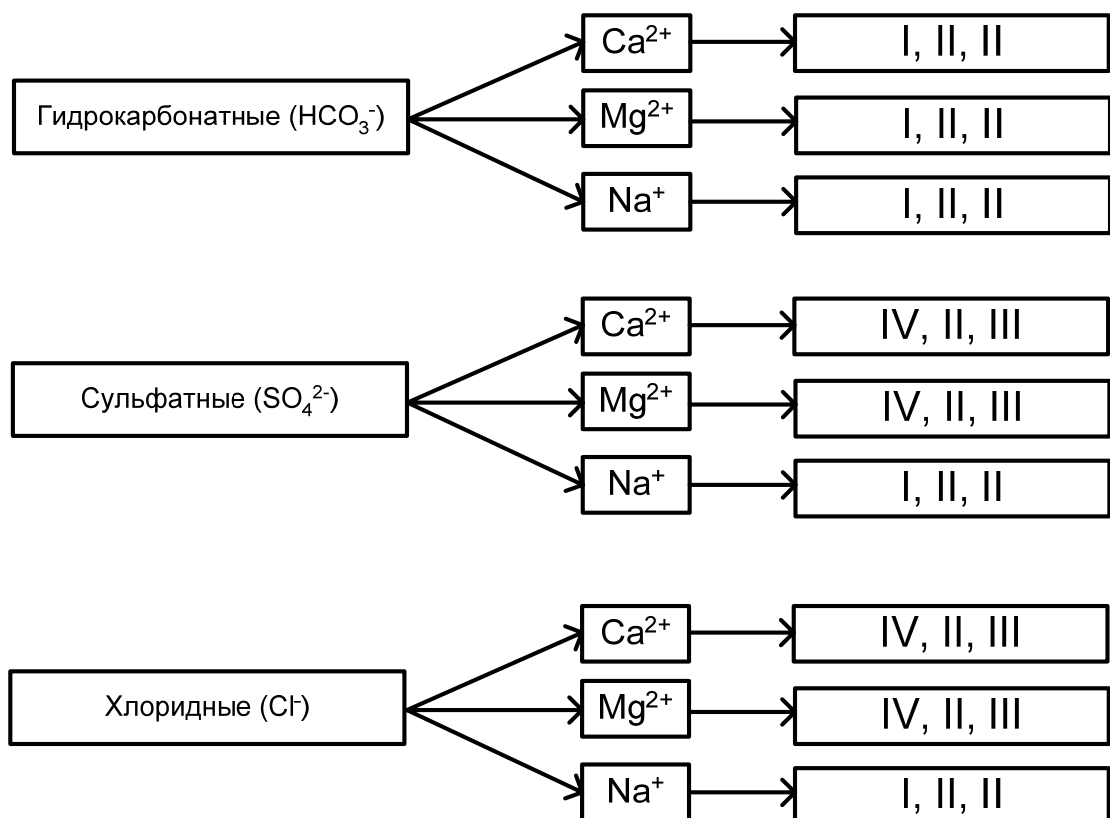
За О. А. Алєкінім хімічний склад природних вод, під яким розуміється складний комплекс мінеральних і органічних речовин в різних формах іоно-молекулярного і колоїдного стану, підрозділяється на п'ять груп:

- ▶ головні іони, що містяться в найбільшій кількості (натрій Na⁺, калій K⁺, кальцій Ca²⁺, магній Mg²⁺, сульфати SO₄²⁻, карбонати CO₃²⁻, хлориди Cl⁻, гідрокарбонати HCO₃⁻);
- ▶ розчинені гази (азот N₂, кисень O₂, оксид вуглецю CO₂, сірководень H₂S та ін.);
- ▶ біогенні елементи (сполуки фосфору, азоту, кремнію);
- ▶ мікроелементи, сполуки решти всіх хімічних елементів;
- ▶ органічні речовини.

3. Показники якості води

Концентрація окремих домішок у воді визначає її властивості, тобто якість. Розрізняють такі показники якості води:

- *фізичні* (температура, завислі речовини, забарвленість, запах, смак та ін.);



I - $\text{HCO}_3^- > \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$;
 II - $\text{HCO}_3^- < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} < \text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}$;
 III - $\text{HCO}_3^- + \text{SO}_4^{2-} < \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$;
 IV - $\text{HCO}_3^- = 0$

Рисунок 1.1 – Класифікація хімічного складу природних вод за О. А. Алексіним

- *хімічні* (жорсткість, лужність, активна реакція, окисність, сухий залишок та ін.);

- *біологічні* (гідробіонти);

- *бактеріологічні* (загальна кількість бактерій, колі-індекс та ін.).

Для визначення якості води проводять фізичні, хімічні, бактеріологічні, біологічні й технологічні аналізи в найбільш характерні для даного вододжерела періоди року. При обліку динаміки складу води в джерелах водопостачання важливо, щоб дані аналізу збігалися з біологічними показниками і відображали якість саме тієї води, яка поступатиме у водозабір і прямуватиме на обробку. Тому вибір джерела водопостачання і відбір проб з нього слід проводити в строгій відповідності з існуючими правилами.

Фізичні показники якості води

Температура води. Температура природних вод залежить від їх походження. Води підземних джерел відрізняються постійністю температури, причому із збільшенням глибини залягання вод сезонні коливання температури зменшуються. Навпаки, температура вод відкритих водоймищ (річок, ставків, водосховищ) зазнає значні зміни, пов'язані з нагріванням і охолодженням во-

доймищ. Оптимальна температура води, використовуваної для пиття, складає 7-11°C.

Прозорість або каламутність води. Природні води, особливо поверхневі, майже ніколи не бувають прозорими із-за наявності в них завислих частинок глини, піску, мула, водоростей та інших речовин мінерального або органічного походження.

Причиною каламутності річкових і озерних вод можуть бути складові частини ґрунтів і гірських порід, що вимиваються річками зі свого русла, а також талі води і зливові змиви, тобто тверді осади, що змиваються дощами з ґрунту лісів, полів, лугів та вулиць населених пунктів. Зливовий змив в період сильних дощів підвищує каламутність води у декілька разів. У великих водоймищах помутніння води відбувається за рахунок розпушення осадів з дна внаслідок хвилювання і вітряну погоду, в результаті масового розвитку одноклітинних водоростей та за іншими причинами.

Каламутність води в річках в різні пори року значно змінюється, причому зазвичай вона різко зростає навесні в період повені. Найменша каламутність спостерігається в зимовий час, коли річки покриті льодом.

Кількісне визначення завислих речовин у воді ваговим способом займає багато часу, і в практиці частіше застосовують методи непрямой оцінки: встановлення прозорості або каламутності води. При вмісті завислих речовин менше 3 мг/дм³ визначають не прозорість, а каламутність води (поняття, зворотне прозорості), порівнюючи випробовувану воду із стандартними суспензіями. Каламутність води визначається фотометричним способом і виражається в мг/дм³.

Забарвленість води. Чиста вода, взята в малому об'ємі, безбарвна. У товстому шарі вона має голубувато-зелений відтінок. Інші відтінки свідчать про наявність в ній різних розчинених і завислих домішок. Для з'ясування природи кольорової води необхідно у кожному конкретному випадку встановити причину, що викликала появу того або іншого кольору.

Зміну забарвленості води, в основному, обумовлюють органічні сполуки, які в природних водах дуже різноманітні. Деякі з них входять до складу організмів, що населяють воду, а частина є продуктами їх життєдіяльності або розпаду. У природній воді встановлена присутність гумусових і дубильних речовин, білково- і вуглеводоподобних сполук, жирів, органічних кислот, вітамінів. Іноді джерелом забарвлених органічних сполук у водоймищах є промислові й побутові стічні води. Колоїдні залізисті сполуки додають воді відтінки від жовтуватих до зелених.

Забарвленість води виражається в градусах і визначається фотометрично - шляхом порівняння проб випробовуваної рідини з розчинами, що імітують колір природної води.

Смак і запах води. Розрізняють чотири смаки природної води: солоний, гіркий, солодкий і кислий. Природні води, використовувані для водопостачання, можуть мати солоний або гіркий смак, що пов'язане з присутністю надлишку розчинених солей.

Зокрема, надлишок MgSO₄ викликає гіркий смак, надлишок NaCl - солоний. Кислий смак мають мінеральні види при надлишку розчиненої вуглекис-

лоти. Межа смакових відчуттів людини достатньо висока (наприклад, хлорфенол виявляється на смак при концентрації $0,000004 \text{ мг/дм}^3$).

Всі інші види смакових відчуттів називають присмаками. Так, солі заліза (II) і марганцю додають воді чорнильний або залізистий присмак, CaSO_4 - терпкий. В деяких випадках присмак є уявним, таким, що здається. Враження про нього створюється під дією домішок на органи нюху, а не смаку. Інтенсивність смаку і присмаку визначають органолептично при 20°C і оцінюють за п'ятибальною системою (таблиця 1.2).

Таблиця 1.2 - Інтенсивність запаху і смаку води

<i>Інтенсивність</i>	<i>Характер проявлення</i>	<i>Оцінка інтенсивності, бал</i>
Нема	Не відчуваються	0
Дуже слабка	Не відчуваються споживачем, але виявляються при лабораторному дослідженні	1
Слабка	Помічаються споживачем, якщо звернути на це його увагу	2
Помітна	Легко помічаються та викликають несхвальний відгук про воду	3
Виразна	Звертають на себе увагу та примушують утримуватися від пиття	4
Дуже сильна	Такі сильні, що роблять воду непридатною до споживання	5

Запахи води бувають природного й штучного походження. Причиною запахів природного походження можуть бути хімічний склад домішок води, організми, що живуть і відмерлі у воді, загниваючі рослинні залишки, специфічні сполуки, що виділяються деякими водоростями і мікроорганізмами. До цих запахів відносяться наступні: ароматичний, болотний, гнильний, деревинний, землистий, запах цвілі, рибний, трав'янистий, невизначений, а також запах сірководню, що часто обумовлюється присутністю останнього у воді. Запахи штучного походження, що викликаються домішками промислових стічних вод, називають за відповідними речовинами: фенольний, хлорфенольний, нафтовий і так далі.

Характер і інтенсивність запаху води визначають органолептично при 20 і 60°C (при дегустації холодної і підігрітої води запах посилюється) і оцінюють за п'ятибальною системою. Для об'єктивнішої оцінки дегустатором інтенсивності присмаку і запаху застосовують метод розбавлення випробовуваної води дистильованою із встановленням кратності розбавлення, необхідної для того, щоб присмак або запах став невідчутним.

Хімічні показники якості води

Хімічний аналіз природної води має вирішальне значення в практиці водопостачання. Результати аналізу дозволяють встановити придатність джерела для питного і технічного водопостачання, наявність у воді шкідливих для орга-

нізму забруднень або сполук, сприяючих її корозійній активності і спінюванню, утворенню накипу і так далі.

Активна реакція води, тобто ступінь її кислотності або лужності, визначається концентрацією водневих іонів, точніше, їх активністю.

Активну реакцію води прийнято виражати водневим показником рН, що є негативним десятковим логарифмом концентрації водневих іонів: $\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$.

Величина рН нейтральних розчинів дорівнює 7, кислих розчинів – менше 7, лужних розчинів – більше 7.

Зазвичай для більшості природних вод величина рН змінюється в межах 6,5-8,5. На величину рН води впливають підвищена концентрація гумусових кислот, забруднення водоймища стічними водами промислових підприємств і тому подібне

Окисність води. Наявність в природних водах органічних і деяких легко-окислюваних неорганічних домішок (сірководню, сульфідів, заліза (II) та ін.) обумовлює певну величину окисності води. У зв'язку з тим, що окисність поверхневих вод пояснюється головним чином наявністю органічних речовин, встановлення окисності, тобто кількості кисню, необхідного для окислення домішок в даному об'ємі води, є одним з непрямих методів визначення органічних речовин у воді.

Окисність природних, особливо поверхневих, вод не є постійною. Зміна хімічної характеристики речовин, що поступають у воду, міняє величину її окисності. Підвищена окисність води свідчить про забруднення джерела і вимагає застосування відповідних заходів з його охорони при використанні для водопостачання. Раптове підвищення окисності води свідчить про забруднення її побутовими стічними водами, тому величина окисності – важлива гігієнічна характеристика води.

Окисність визначають обробкою досліджуваної води марганцевокислим калієм (*перманганатна окисність*). Проте таке визначення має недоліки: ступінь окислення органічних речовин перманганатом різний, деякі органічні речовини їм взагалі не окислюються. Крім того, сам перманганат в умовах аналізу розкладається. Встановлено, що цим методом визначається приблизно 50% органічних речовин, що знаходяться у воді. Тому подібне визначення дає лише умовне уявлення про кількість домішок, що знаходяться у воді, і забруднень і служить в основному для порівняння якості води одного джерела в різних місцях в різний час.

Якнайповніше окислення (90-95%) органічних речовин, що містяться в природних водах, досягається при заміні перманганату дихроматом (*дихроматна окисність*). Високий ступінь окислення, що досягається при цьому методі, дозволяє застосовувати його для кількісного визначення органічних речовин у воді.

Азотовмісні речовини (іони амонію, нітритні та нітратні іони) утворюються у воді в результаті розкладання білкових сполук, що потрапляють до неї майже завжди із стічними водами. Білкові речовини під дією мікроорганізмів

піддаються розпаду, кінцевий продукт якого - аміак. Наявність останнього свідчить про забруднення води стічними водами.

Іноді у воді присутні іони амонію неорганічного походження, що утворюються в результаті відновлення нітратів і нітритів гумусовими речовинами, залізом (II) та ін. Наявність у воді іонів NH_4^+ , що утворюються таким шляхом, не представляє небезпеки в санітарному відношенні.

За наявністю тих або інших азотовмісних сполук судять про час забруднення води стічними водами. Так, наявність у воді NH_4^+ і відсутність нітритів указує на недавнє забруднення води. Одночасна присутність їх свідчить про те, що з моменту первинного забруднення пройшов вже якийсь проміжок часу. Відсутність NH_4^+ за наявності нітритів і особливо нітратів говорить про те, що забруднення відбулося вже давно і вода за цей час самоочищалася.

Сухий залишок і втрата при прожаренні. Про кількість солей, що містяться в природних водах, можна судити за величиною сухого залишку і втрати маси при прожаренні. Сухий залишок, що утворюється при випаровуванні певного об'єму води, заздалегідь профільшованої через паперовий фільтр, складається з мінеральних солей і нелетких органічних сполук. Органічна частина сухого залишку води визначається втратою його при прожаренні.

Хлориди і сульфати. Завдяки великій розчинності хлористих солей іони хлору містяться майже у всіх водах. Великі кількості хлоридів можуть потрапляти у воду в результаті вимивання куховарської солі або інших хлористих сполук з дотичних з водою пластів порід, а також при попаданні у воду промислових і господарчо-побутових стічних вод. У останньому випадку разом з підвищеним вмістом іонів хлору у воді спостерігаються наявність аміаку, нітритів, підвищена окисність та інші показники, що свідчать про забрудненість води.

Окрім іонів Cl^- в природних водах часто зустрічаються іони SO_4^{2-} . Сульфат-іони потрапляють у воду в основному при розчиненні осадових порід, до складу яких входить гіпс. Іноді іони SO_4^{2-} утворюються у воді в результаті окислення сульфідів і самородної сірки, а також унаслідок забруднення води промисловими і побутовими стічними водами. За відсутності кисню іони SO_4^{2-} під дією сульфатредуючих бактерій відновлюються до H_2S .

Сульфати і хлориди в певних концентраціях є причиною корозійної активності (агресивності) води. Води, що містять велику кількість сульфатів, надають руйнівну дію на бетонні конструкції. Причиною служить утворення гіпсу (в результаті реакції між вапном цементу і сульфатами), яке супроводжується збільшенням об'єму і виникненням в бетоні тріщин. Хлориди, що містяться у воді у великих кількостях, при зіткненні з бетоном руйнують його в результаті вилугування утворюваних при взаємодії з вапном розчинних хлоридів кальцію і магнію.

Лужність води. Під загальною лужністю води мається на увазі сума гідроксильних іонів (OH^-), що містяться у воді, і аніонів слабких кислот, наприклад вугільної (іонів HCO_3^- , CO_3^{2-}). Оскільки в більшості природних вод переважають вуглекислі сполуки, розрізняють зазвичай лише гідрокарбонатну і карбонатну лужність. При деяких прийомах обробки води і при рН її вище 8,5 виникає лужність гідратна.

Лужні метали. З іонів лужних металів у воді найбільш поширені Na^+ і K^+ , що потрапляють у воду в результаті розчинення корінних порід. Основним джерелом натрію в природних водах є поклади куховарської солі. У природних водах натрію міститься більше, ніж калію. Це пояснюється кращим поглинанням останнього ґрунтами, а також великим витяганням його з води рослинами.

Твердість води. Твердість природних вод обумовлюється наявністю в них солей кальцію і магнію. Іони Ca^{2+} поступають у воду при розчиненні вапняків під дією вуглекислоти, що міститься у воді, і при безпосередньому вилугуванні водою гіпсу.

Основним джерелом іонів магнію служить доломіт, що також розчиняється водою у присутності вуглекислоти.

Хоча вказані солі й не є особливо шкідливими для організму, наявність їх у воді у великих кількостях небажана, оскільки вода стає непридатною для господарсько-питних потреб і промислового водопостачання. У твердій воді погано розварюються овочі, перевитрачатиметься мило при пранні білизни. Тверда вода непридатна для живлення парових котлів; її не можна використовувати в багатьох галузях промисловості.

Загальна твердість води є сумою карбонатної (тимчасової) та некарбонатної (постійної) твердості.

Залізо і марганець. Залізо в природних водах може знаходитися у вигляді іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} , неорганічних ($\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, FeS) і органічних колоїдів, комплексних сполук (головним чином органічних комплексних сполук заліза) і тонкодисперсійної суспензії ($\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeS). У поверхневих водах залізо міститься у вигляді органічних комплексних сполук, колоїдів або тонкодисперсних суспензій. У підземних водах за відсутності розчиненого кисню залізо зазвичай знаходиться у вигляді солей заліза (II). Форма, в якій присутні в природних водах залізо і марганець, залежить від величини рН і вмісту кисню.

Окислення заліза (II) у воді з максимальною швидкістю відбувається при $\text{pH} > 7$, а марганцю (II) - при $\text{pH} > 9$. Утворюваний в результаті гідролізу і окислення заліза (II) гідроксид заліза (III) малорозчинний і завдяки захисній дії гумусових речовин може бути присутнім в природних водах в колоїдному стані.

Наявність у воді заліза і марганцю може приводити до розвитку в трубопроводах залізистих і марганцевих бактерій, що використовують в процесі своєї життєдіяльності енергію, яка виділяється при окисленні сполук з нижчою в сполуки з вищою валентністю. Продукти життєдіяльності бактерій накопичуються в таких кількостях, що можуть значно зменшити переріз водопровідних труб, а іноді і повністю їх закупорити.

Сполуки кремнію. Кремній присутній в природних водах у вигляді мінеральних і органічних сполук. Вилугування силікатних порід збагачує природні води кремнієвою кислотою і її солями. Кремнієва кислота дуже слабка і дисоціює на іони в незначному ступені.

При $\text{pH} < 7$ у воді знаходиться тільки недисоційована кремнієва кислота. Частина кремнію може бути присутньою у воді в колоїдному стані у вигляді $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ або у вигляді полікремнієвої кислоти $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. Найбільша кількість кремнію знаходиться в підземних водах. У воді поверхневих джерел вміст

його менше і коливається від десятих доль до декількох міліграм в 1 л. Пояснюється це тим, що солі кремнію є живильними речовинами для багатьох організмів, що населяють відкриті водоймища. Наявність сполук кремнію в питній воді не шкідливо для здоров'я. Якщо ж вода використовується для живлення парових котлів високого тиску, вміст самої незначної кількості кремнієвої кислоти недоступний із-за утворення щільного силікатного накипу.

Сполуки фосфору. Фосфор зустрічається у воді у вигляді іонів ортофосфорної кислоти або органічного комплексу, а також у вигляді завислих частинок органічного і мінерального походження. Сполуки фосфору містяться в природних водах в нікчемних кількостях, проте мають величезне значення для розвитку рослинного життя у водоймищах.

Розчинені у воді гази. З розчинених у воді газів найбільш важливими для оцінки її якості є вуглекислота, кисень, сірководень, азот і метан. Вуглекислота, кисень і сірководень за певних умов додають воді корозійні властивості по відношенню до бетону і металів.

Мікроелементи. Разом з органічними і мінеральними домішками і забрудненнями, які знаходяться в природних водах в щодо великих кількостях, в останніх міститься ряд хімічних елементів в найнікчемніших дозах (йод, бром, фтор, селен, телур та ін.). На відміну від інших домішок природних вод ці елементи майже не контролюються, хоча в даний час встановлено, що вони значно впливають на здоров'я людини.

Радіоактивні елементи. Радіоактивність в тій чи іншій мірі властива всім водам.

Великий вміст урану і загальна радіоактивність виявляються у воді річок, русла яких дренують карнатити – радіоактивні мінерали, що відкладаються в пісковиках, вапняках і глинах. За останні роки посилилася небезпека зовнішнього забруднення природних вод радіоактивними елементами. Атомні реактори, побудовані в багатьох країнах світу виділяють, особливо в період аварії, стічні води з високою радіоактивністю.

Отруйні речовини потрапляють у воду з промисловими викидами і каналізаційними стічними водами населених пунктів, а також при умисному отруєнні водоймища. Токсична концентрація таких речовин зазвичай досягається вже при вмісті їх в кількості декількох міліграм (рідко одного-двох десятків міліграм) в 1 л води. До цієї групи речовин відносять свинець, цинк, мідь, миш'як, ртуть та ін., а також органічні отруюючі речовини.

Біологічні показники якості води

У воді знаходиться величезна кількість макро- і мікроорганізмів тваринного і рослинного походження.

Залежно від місця мешкання всі водні організми діляться на дві основні групи: ті, що мешкають в товщі води, або на дні басейну. Перша група у свою чергу підрозділяється на планктон, нектон і нейстон; друга називається бентосом. У товщі зустрічаються також завислі речовини, що відносять до так званого помилкового (мертвого) планктону, наприклад мертві організми, деревина, вугілля, обривки тканин, шкіри та ін.

До дійсного *планктону* відносяться організми із слабо розвиненими органами руху, які зазвичай пасивно переносяться течією (бактерії, водорості, веслоногі, ветвистовусі, ракоподібні, коловертки та ін.), до *нектону* - всі організми з сильно розвиненими органами руху (риби, кити, дельфіни, головоногі, молюски), до *нейстону* - організми, що мешкають в тонкому поверхневому шарі води (бактерії, джгутикові та простіші). *Бентосом* називають організми, що живуть на дні водоймищ і на поверхні різних предметів, що зустрічаються в них (каменів, рослин, дамб, судів та ін.). Бентос, що складається з бактерій, водоростей, вищих рослин і безхребетних тварин, ділиться на ряд біоценозів. Серед організмів, що відносять до бентосу, розрізняють декілька біологічних груп: організми прикріплені, такі, що закопуються, вільнолежачі та ін.

Всі мікроорганізми, що є показниками забруднення води, за класифікацією Кольквітц-Марссона ділять на катаробів і сапробів. *Катароби* - мікроорганізми, що населяють чисті джерельні води, *сапроби* - організми, що живуть у всіх прісних водах з різним ступенем забрудненості. Сапробні організми у свою чергу підрозділяють на полісапробні, мезосапробні (α і β) і олігосапробні.

Полісапробні організми характерні для дуже забруднених вод, в яких міститься багато білкових речовин, сірководню, метану і вуглекислоти. Розчинений кисень в таких водах відсутній. У цій групі організмів окремих видів небагато, але кожен вид розвивається дуже інтенсивно. В основному група включає бактерії (мільйони в 1 мл води), інфузорії, безбарвні джгутикові, сірчані бактерії. У донних відкладеннях багато органічного детриту; водні квіткові рослини відсутні. Для полісапробної зони характерні відновні процеси гниття і розпаду.

α -Мезосапробні організми характерні для чистіших, але ще достатньо забруднених вод, в яких зазвичай містяться у великій кількості вуглекислота, сірководень, присутні аміак і його похідні. Дані організми представлені небагатьма видами при інтенсивному розвитку окремих форм. У α -мезосапробній зоні міститься менше бактерій, чим в попередній (сотні тисяч в 1 мл води), з'являються зелені джгутикові організми, грибки та ін. У донних відкладеннях знаходиться багато органічного детриту.

α -Мезосапробній зоні властиві окислювально-відновні процеси. Водні квіткові рослини або зовсім відсутні, або їх дуже мало. Зазвичай в проточних водоймищах ця зона розташовується за течією за полісапробною.

β -Мезосапробні організми мешкають в щодо чистих водах, до складу яких разом з аміаком входять нітрити і нітрати. Такі води містять мало сірководню і вуглекислоти, мають вільний кисень і майже не загнивають. У них спостерігається інтенсивне розмноження окремих видів і підвищується різноманітність видового складу організмів. Основні форми β -мезосапробних організмів наступні: бактерії (десятки тисяч в 1 мл води), інфузорії, зелені водорості, ракоподібні, риби. У донних відкладеннях є значний вміст органічного детриту. Водні квіткові рослини присутні, хоча і в незначній кількості. У цій зоні протікають в основному окислювальні процеси. Розташовується вона у водоймищах за течією за α -мезосапробною зоною.

Олігосапробні організми характерні для чистих вод, в яких відсутні аміак, нітрит, сірководень, але міститься трохи вуглекислоти. Завдяки великій кілько-

сті розчиненого кисню вода не загниває. Бактерій тут мало (десятки або сотні в 1 мл води). У донних відкладеннях є незначний вміст органічного детриту. Широко поширені квіткові рослини. Спостерігається велика різноманітність видів: зелені водорості, хризомонади, коловертки, ракоподібні, риби та ін.

Для характеристики водоймищ велике значення мають комахи, що також населяють їх, молюски та ін. Схематичне уявлення про хімічні й біохімічні процеси, що протікають в зонах сапробності водоймищ, дає рис. 1.2.

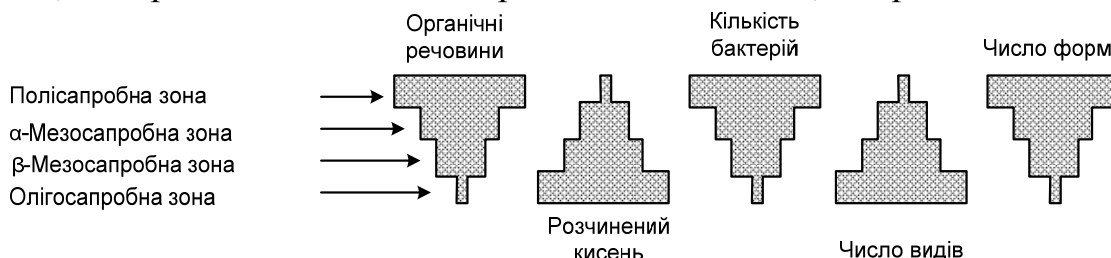


Рисунок 1.2 – Графічне зображення характеристики сапробних зон

Сучасна класифікація зон сапробності мало відрізняється від класифікації Кольквітц-Марссона. Перевагою її є наявність кількісної оцінки при визначенні ступеня забрудненості водоймищ. У схему як показники введені склад і кількість організмів, оцінювані в балах за відповідною формулою, які визначають приналежність джерела до тієї або іншої групи сапробності.

Обидві класифікації придатні для оцінки водоймищ, що забруднюються лише побутовими стічними водами. Промислові стічні води, як очищені, так і неочищені, що поступають у великих кількостях у водні басейни, вносять істотні корективи до складу організмів, що населяють їх. У зв'язку з цим запропонована більш загальна градація сапробності водоймищ. Критерії сапробності водоймищ: число кліток в 1 мл, колі-індекс, вміст O_2 , H_2S , БПК₅.

Залежно від ступеня забруднення водоймища відносяться до одного з трьох видів сапробності: лімносაпробності, евсапробності або транссапробності.

Лімносაпробність характеризує ступінь забруднення водоймищ, в які скидаються переважно господарчо-побутові стічні води.

Евсапробність визначає рівень забруднення водоймищ, що приймають велику кількість промислових вод.

Наявність в стічних водах токсичних і радіоактивних компонентів приводить до катастрофічного порушення біологічних процесів, повного придушення життя водоймищ або глибоких змін гідробіологічних процесів. Такі водоймища характеризуються *транссапробністю*.

При санітарній оцінці водоймищ необхідно враховувати різне значення двох існуючих категорій биоценозів – бентосу і планктону. У річках, де планктон проноситься мимо місць забруднення, бентос правильніше відображає забруднення води. У стоячих водоймищах показові значення складу планктону і бентосу близькі. Планктон і бентос грають важливу роль і як показники забруднення води радіоактивними речовинами завдяки здатності акумулювати ці речовини навіть при їх невеликій концентрації і швидкому просуванні забруднення за течією.

Бактеріологічні показники якості води

Бактерійна зараженість води залежить від походження і характеру джерела. Кращими в цьому відношенні є артезіанські води, але і вони можуть забруднюватися при транспортуванні трубами, а також при порушенні санітарного режиму в місцях водозабору. Особливо схильні до зараження поверхневі води, тому використання їх в неочищеному вигляді завжди представляє велику небезпеку і пов'язано з можливістю виникнення і розповсюдження інфекційних захворювань.

За способом живлення мікроорганізми діляться на *аутотрофи*, що витягують вуглець, азот та інші елементи з неорганічних сполук (вуглекислоти, аміаку, азоту атмосфери та ін.) і синтезують з них необхідні їм органічні речовини, і *гетеротрофи*, що мають потребу для свого живлення в органічних сполуках, оскільки вони не мають ферментних систем, що дозволяють синтезувати з неорганічних органічні речовини.

Гетеротрофні мікроби діляться на *паразитів*, або патогенних, таких, що живуть на живому субстраті, викликають захворювання рослин, тварин і людини, і *сапрофітів*, або непатогенних, таких, що харчуються неорганічною і мертвою органічною речовиною. Останні беруть активну участь в круговороті речовини природі. До них відносяться нітрифікатори, денітрифікатори, азотфіксатори й амоніфікатори, бактерії, що розщеплюють жири, клітковину, уробактерії. Вони розкладають білок, беруть участь в процесах мінералізації тваринних і рослинних залишків, чим виконують дуже важливе санітарне завдання.

Дихання бактерій здійснюється за допомогою спеціальних дихальних ферментів. По відношенню до молекулярного кисню (за типом дихання) мікроби розділяються на аеробів і анаеробів. Між строгими анаеробними і аеробними типами дихання існують і перехідні форми.

Аеробні організми мають потребу для дихання в молекулярному кисні, який вони витягують з повітря. *Анаеробні* організми не потребують молекулярного кисню і отримують енергію за рахунок окислювально-відновних внутрішньо молекулярних реакцій.

До об'єктів, що вивчаються мікробіологією, відносяться також *віруси*, що є найдрібнішими живими істотами, які видимі тільки під електронним мікроскопом, розміри яких варіюють від 16 до 300 мкм. Вони не мають клітинної структури, складаються із спадкового матеріалу - нуклеїнової кислоти, покритої білковою оболонкою. Віруси є внутріклітинними паразитами. Вони проникають в живу клітину і розмножуються, використовуючи живильний матеріал і ферментні системи клітки, оскільки, не маючи власного, мають загальний обмін речовин з кліткою, в якій живуть. Остання втрачає властиву їй раніше функцію і набуває нових, часто шкідливих для організму особливостей. Віруси паразитують в живих клітинах людини, тварин та ін. Серед них є види, які паразитують в клітках бактерій, викликають їх руйнування і загибель, - бактеріофаги.

Знаходячись в природних умовах, мікроорганізми постійно піддаються дії зовнішнього середовища, впливу різних фізичних, хімічних і біологічних чинників. До *основних фізичних* чинників, які впливають на мікроорганізми, відносять променисту енергію - ультрафіолетові промені і видима частина спектру,

що сприймається оком як світло, ультразвук, радіоактивні випромінювання, теплову дію та ін.

До *хімічних чинників* навколишнього середовища, що впливають на мікроорганізми, відносять відповідні живильні речовини, концентрацію водневих іонів, від якої залежить надходження живильних речовин в клітку, окислювально-відновні умови в середовищі, що впливають на розвиток і фізіологічну активність мікробів, дію хімічних речовин і сполук органічного і неорганічного походження. Особливе значення мають речовини, що мають бактерицидні властивості, як, наприклад, фенол, спирти ароматичного ряду, крезол, лізол, хлорне вапно, хлор, озон, солі важких металів - сулема, нітрат срібла і тому подібне

У природних умовах різні види живих істот вступають в певні взаємини один з одним, утворюючи співтовариства, або асоціації. У асоціаціях можуть виникнути різні форми співжиття, або *симбіозу*: взаємовигідні, так званий *мутуалізм*, односторонньо вигідні, коли одному учасникові співжиття вигідне, а іншому не приносить шкоди – *коменсалізм*, і нарешті, коли співжиття вигідне тільки одному учасникові, а іншому шкодить - так званий *паразитизм*.

Одній з форм взаємин в мікробних асоціаціях є *антагонізм*, що виражається в пригноблюючому або згубному впливі одного з учасників співтовариства на іншого.

Речовини, що виділяються мікробами в навколишнє середовище і в малих концентраціях шкідливо впливають на інші мікроорганізми, називають *антибіотиками*. Ступінь дії антибіотиків буває різна - вони можуть гальмувати зростання мікроорганізмів або викликати їх загибель. Їм властива вибірковість дії. Вони зазвичай майже ніяк не впливають на той організм, який їх продукує, і сильно отруйні для багатьох інших мікроорганізмів, що розвиваються в одному співтоваристві з ними.

Термін виживання патогенних мікроорганізмів в природній воді залежить в значній мірі від наявності мікробів-антагоністів, інтенсивності процесів самоочищення і так далі. Загальна кількість патогенних бактерій, що потрапили у водоймище, з часом швидко зменшується.

Незадовільні санітарно-бактеріологічні показники води вказують на забруднення водоймища в даний час, тоді як низькі хімічні показники за відсутності бактерійного зараження - на давність забруднення, що відбулося. Отримані одночасно низькі хімічні і незадовільні бактеріологічні показники води свідчать про те, що водоймище має постійне джерело забруднення і що забруднення води відбувалося раніше і продовжується в даний час.

При бактеріологічному дослідженні води перш за все необхідно перевірити вірогідність її зараження хвороботворними бактеріями, збудниками тифу, холери, дизентерії та ін. У зв'язку з тим, що визначення їх представляє деякі труднощі, бактеріологічний аналіз зазвичай зводиться до встановлення загальної кількості бактерій в 1 мл води, зростаючих при температурі 37°C, і кишкової палички (бактерії коли). Наявність останньої свідчить про забруднення води виділеннями людей і тварин і примушує підозрювати наявність хвороботворних мікробів, що потрапили у воду з побутовими стічними водами.

Визначення кишкової палички засноване на її здатності, на відміну від інших бактерій, розкласти цукор і спирти при певній температурі. Кількісна присутність це характеризують *колі-індексом* - числом кишкових паличок, що знаходяться в 1 л води, або *колі-титром*, чисельно рівним об'єму води в мл, що містить одну кишкову паличку.

На вимогу ДСанПіН необхідно, щоб в обробленій водопровідній воді загальні коліформи і *E.coli* були відсутні і виявлялося не більше 100 мікробів (всіх видів) в 1 см³ (*загальне мікробне число*). Раніше вимогами були встановлені норми, що допускали вміст не більше трьох кишкових паличок в 1 л (колі-титр вище 300).

4. Класифікація домішок за фазово-дисперсним станом і орієнтовний вибір процесів і способів (методів) очищення води на її основі

Л. А. Кульським запропонована класифікація домішок води, заснована на їх фазовому стані та дисперсності. Домішки води розділені на чотири групи (таблиця 1.3).

Домішки *першої групи* проникають у воду внаслідок ерозії порід, що складають ложе водоймища, і змиву з поверхні ґрунтів. Вони є нерозчинними у воді суспензіями і емульсіями (а також планктон і бактерії), що кінетично нестійкі й знаходяться у завислому стані завдяки гідродинамічній дії водного потоку. В стані спокою ці домішки випадають в осад.

Домішками *другої групи* є гідрофобні й гідрофільні органічні та мінеральні колоїдні частинки, вимиті водою з ґрунтів, а також нерозчинні й недисоційовані форми гумусових речовин, детергенти та віруси, які за своїми розмірами близькі до колоїдних домішок.

Домішці *третьої групи* це молекулярно розчинені речовини (органічні сполуки, розчинні гази і т. п.).

Домішками *четвертої групи* є речовини, дисоційовані на іони. В результаті процесу гідратації кристалічна структура цих речовин руйнується. Стійкість утворених гідроксидів металів, прямо пропорційна їх заряду і обернено пропорційна радіусу.

Контрольні питання

1. Які сполуки входять до складу природної води?
2. Що таке гідралічна крупність?
3. От чого залежить ступінь забрудненості води?
4. Назвіть основні класифікації природних вод.
5. Які бувають підземні води за ступенем мінералізації?
6. Суть класифікації природних вод за О. А. Алекінім.
7. Які розрізняють групи показників якості води?
8. Назвіть і дайте характеристику фізичних показників якості води.
9. Назвіть і дайте характеристику хімічних показників якості води.
10. Назвіть і дайте характеристику біологічних показників якості води.
11. Назвіть і дайте характеристику бактеріологічних показників якості води.
12. Як оцінюється інтенсивність запахів і присмаків води?

Таблиця 1.3 - Класифікація домішок за фазово-дисперсним станом і орієнтовний вибір процесів і способів очищення води на її основі

<i>Система</i>			
<i>Гетерогенна</i>		<i>Гомогенна</i>	
Зависі (суспензії та емульсії, які зумовлюють каламутність води, а також мікроорганізми та планктон)	Колоїдні розчини та високомолекулярні сполуки, які зумовлюють окисність та забарвленість води, а також віруси	Молекулярні розчини (гази, розчинні у воді, органічні речовини, які надають їй запахи та присмаки)	Іонні розчини (солі, кислоти, луги, які надають воді мінералізованість, кислотність або лужність)
<i>Група</i>			
I $10^{-2} - 10^{-4}$ см	II $10^{-5} - 10^{-6}$ см	III $10^{-5} - 10^{-7}$ см	IV $10^{-7} - 10^{-8}$ см
Процеси, використовувані для видалення домішок			
<ul style="list-style-type: none"> • Механічне безреагентне розділення • Окиснення хлором, озоном та ін. • Адгезія на гідроксидах алюмінію або заліза, а також на зернистих та високодиспергованих матеріалах • Флотація суспензій та емульсій • Агрегація флокулянтами • Бактерицидна дія на патогенні мікроорганізми та 	<ul style="list-style-type: none"> • Діаліз, ультрафільтрація • Окиснення хлором, озоном та ін. • Адсорбція на гідроксидах алюмінію та заліза, а також на високодисперсних глинистих матеріалах • Коагуляція колоїдних систем • Агрегація високомолекулярними флокулянтами катіонного типу • Віруліцидна дія 	<ul style="list-style-type: none"> • Аерування, евапорація, десорбція газів та летких органічних сполук при керуванні • Окиснення хлором, оксидом хлору (IV), озоном, перманганатом калію • Адсорбція на активованому вугіллі та інших матеріалах • Екстракція органічними розчинниками • Асоціація молекул • Біохімічне розкладання 	<ul style="list-style-type: none"> • Гіперфільтрування • Переведення іонів в малодисоційовані сполуки • Фіксація іонів на твердій фазі іонітів • Сепарація іонів при різному фазовому стані води • Переведення іонів у малорозчинні сполуки • Виділення іонів металів мікроорганізмами

<i>Система</i>			
<i>Гетерогенна</i>		<i>Гомогенна</i>	
спори • Електрофільтрація и електроутримання мікроорганізмів	• Електрофорез та електродіаліз	• Поляризація молекул в електричному полі	• Використання рухливості іонів у електричному полі

13. Дайте характеристику окисності води.
14. Основні показники ДСанПіН.
15. Як сапробні організми характеризують якість води?
16. От чого залежить бактерійна зараженість води?
17. Які умови існування аеробних і анаеробних мікроорганізмів?
18. Які чинники роблять вплив на мікроорганізми?
19. На якій характеристиці домішок побудована класифікація Л. А. Кульського?
20. Дайте характеристику домішок першої групи за класифікацією Л. А. Кульського і назвіть методи їх видалення.
21. Дайте характеристику домішок другої групи за класифікацією Л. А. Кульського і назвіть методи їх видалення.
22. Дайте характеристику домішок третьої групи за класифікацією Л. А. Кульського і назвіть методи їх видалення.
23. Дайте характеристику домішок четвертої групи за класифікацією Л. А. Кульського і назвіть методи їх видалення.

Тема 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ВИДАЛЕННЯ ЗАВИСЛИХ РЕЧОВИН МЕХАНІЧНИМИ МЕТОДАМИ

- 1. Основні властивості і характеристики завислих речовин**
- 2. Седиментаційні методи видалення грубодисперсних речовин**
- 3. Основні закономірності видалення грубодисперсних завислих речовин в гравітаційному, відцентровому, електричному полях і в завислому шарі**

1. Основні властивості і характеристики завислих речовин

За хімічним складом завислі речовини діляться на три категорії:

- мінеральні (містяться в природних і промислових стічних водах);
- органічні (містяться в промстоках харчової промисловості);
- змішані (містяться в побутових стічних водах).

Глинисті частинки мають амфотерні властивості, тобто залежно від рН води можуть дисоціювати як кислоти (при $\text{pH} > 7$) або як луги ($\text{pH} < 7$).

Оскільки для природних вод значення водневого показника складають 7-9, завислі частинки заряджені негативно.

Вміст органічної частини характеризується **зольністю** (3)

$$Z = \frac{m_3}{m_c} \cdot 100, \% , \quad (2.1)$$

де m_c - маса сухої висушеної речовини;

m_3 - маса золи після прожарення висушеного осаду.

Щільність завислих речовин визначає швидкість і напрям руху в нерухомій воді.

Концентрація завислих речовин виражається трьома показниками:

а) вміст завислих речовин C (мг/дм³, г/м³);

б) каламутність M (мг/дм³, г/м³);

в) прозорість P (см).

У зарубіжній практиці для оцінки каламутності води використовують одиниці (свічки) Джексона ($1 \text{ мг/дм}^3 = 0,4 \text{ JTU}$), одиниці американського (ASBC) і європейського (EBC) стандартів.

Частинки суспензій багатообразні *формою*: кульові, кубічні, пластинчасті, близькі до них або мають складну структуру. Для виразу розміру частинок складної форми введено поняття *приведеного діаметру*, що є діаметром кулі, рівновеликої за об'ємом частинці.

Форму частинок оцінює *показник сферичності* - відношення площі поверхні сфери з приведеним діаметром до фактичної площі поверхні частинки. Величина, зворотна сферичності, називається *коефіцієнтом форми* α ($\alpha > 1$; для ідеальних кульових частинок $\alpha = 1$).

Прийнято також ділити завислі домішки на *грубодисперсні* (ГДП) з крупністю більше 5 мкм і *тонкодисперсні* (ТДП) меншої крупності.

Фракційний склад крупних мінеральних частинок типу піску оцінюють шляхом гранулометричного (ситового) аналізу, в якому як основний розмір виступає калібр (сита, частинки). Після розсівання висушеної проби суспензії на ситах будують графік гранулометричного складу і розраховують основні характеристики крупності.

Швидкість випадання частинки в нерухомій воді при температурі 10°C називається *гідравлічною крупністю* U_0 (мм/с). Швидкість, отримана в експериментах при інших температурах, коректується згідно зміни в'язкості води.

Якщо суспензія складається з частинок однакової гідравлічної крупності, її називають *монодисперсною*, якщо частинки різної крупності - *полідисперсною*. У природних і стічних водах суспензія полідисперсна.

Для оцінки розподілу частинок за гідравлічною крупністю виконують *седиментаційний аналіз*, який застосовують зазвичай для характеристики грубодисперсних суспензій, на які не впливає броунівський рух, і з щільністю $\rho > 1 \text{ г/см}^3$.

2. Седиментаційні методи видалення грубодисперсних речовин

Видалення завислих у воді домішок і скоагульованих пластівців досягається відстоюванням і фільтруванням води. При відстоюванні з неї віддаляється основна маса завислих речовин, а фільтрування є лише завершуючим процесом, який використовують для повного звільнення води від суспензій.

Процес відстоювання найпростіше здійснюється в нерухомій рідині. У великих водосховищах, де зміна води відбувається зазвичай через 25-30 діб, тривалий відстій сприяє самоочищенню води. На деяких водопроводах спеціально проводять попереднє відстоювання води. Проте цей спосіб не знайшов широкого застосування, оскільки для його здійснення потрібні великі ємкості внаслідок дуже повільного осадження дрібних завислих речовин, що обумовлюють каламутність води.

Найбільшого поширення набуло освітлення і знебарвлення води за допомогою коагуляції. Суспензія осідає в різного типу відстійниках або освітлювачах, крупні частинки, що виносяться водою з камер реакції і що потрапляють у відстійники, під дією сили тяжіння починають осідати, оскільки швидкість руху води у відстійниках різко знижується порівняно зі швидкістю води в попередніх спорудах.

При відстоюванні суспензій відбувається як вільне, так і зв'язане осадження. При **вільному осадженні** виключається вплив частинок одна на одну, при **зв'язаному** – частинки захоплюють одна одну, сприяючи процесу осадження. З урахуванням того, що концентрація суспензії у воді навіть у разі коагуляції мала, у верхніх шарах спостерігається режим вільного осадження. У нижніх шарах концентрація суспензії збільшується за рахунок частинок, що осідають з верхніх шарів, тому стає можливим зв'язане осадження.

У «хмарі» пластівців, що утворюється, розміри частинок коливаються у великих межах (від дуже великих до надзвичайно дрібних). При достатньому згущуванні така «хмара» діє майже як фільтр, захоплюючи найдрібніші частинки.

Велике значення для швидкості осадження має також щільність частинок твердої фази. Осадження частинок, що утворюються у воді при коагуляції гідратів, повинно відбуватися швидше, ніж осадження природних суспензій (піску, глини) тієї ж крупності.

Прояснення природних і стічних вод відстоюванням здійснюється внаслідок осадження завислих часточок під дією сили гравітації. Під час відстоювання неоднорідних систем, якими є суспензії природних і стічних вод, спостерігається поступове збільшення концентрації дисперсної фази в апараті в напрямі згори вниз (рис. 6.3). В результаті осідання завислих часточок дисперсної фази утворюється прояснений шар дисперсійного середовища (зона 1), за яким знаходиться зона 2 вільного осідання часточок – зона згущеного шару. В міру осідання часточок концентрація їх у згущеному шарі підвищується, внаслідок чого утворюється зона згущеної суспензії 3 і на дно відстійника осідає шар осаду – шлам 4, який періодично або безперервно видаляється з відстійника (згущувача). В зоні вільного осідання концентрація дисперсної фази відносно невелика і часточки осідають під дією сили гравітації, не впливаючи одна на одну. Спочатку, в перші хвилини осадження, на ділянці *ab* (рис. 6.4) відбувається збільшення швидкості руху часточок масою *mg* в результаті прискорення вільного падіння під дією сили гравітації. Під час руху тіла в рідині виникає опір, величина якого залежить від режиму руху і форми часточки.

Величину сили опору R середовища визначають за законом опору

$$R = \zeta \cdot S \cdot \frac{\rho \cdot v^2}{2} \quad (2.2)$$

де S - площа проекції часточки, що рухається, на площину, перпендикулярну до напрямку її руху, м^2 ;

v - швидкість, м/с ;

ρ - густина середовища, кг/м^3 ;

ζ - коефіцієнт опору середовища.

Відношення $\frac{R}{S} = \Delta p$, Па, перепад тиску, що його долає рухома часточка.

Існує три різних режими руху, для кожного з яких характерна певна залежність ζ від критерію Рейнольдса:

ламінальний режим, якщо $Re < 2$ (межі дії закону Стокса):

$$\zeta = \frac{24}{Re}; \quad (2.3)$$

перехідний режим, якщо $Re = 2-500$:

$$\zeta = \frac{18,5}{Re^{0,6}}; \quad (2.4)$$

автомодельний режим, якщо $2 \cdot 10^5 > Re > 500$

$$\zeta = 0,44 = \text{const}.$$

Якщо тверді часточки відрізняються за формою від кулі, то коефіцієнт опору збільшується і залежить як від критерію Re , так і від фактора форми Φ :

$$\zeta = f(Re, \Phi);$$

$$\Phi = \frac{S_K}{S}, \quad (2.5)$$

де S_K - поверхня кулі того самого об'єму, що й тверда часточка поверхнею S .

Для тіл кулястої форми в критерії Re використовують еквівалентний діаметр d_e .

За об'єму тіла V , маси m і густини ρ_T маємо

$$V = \frac{m}{\rho_T} = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot d^3, \quad (2.6)$$

звідки

$$d_e = \sqrt[3]{\frac{6 \cdot m}{\pi \cdot \rho_T}}. \quad (2.7)$$

При осіданні часточок у рідкому середовищі в певний моменті настає рівновага, тобто сила гравітації дорівнює силі опору середовища. З цього моменту на ділянці bc (див. рис. 6.4) часточки починають рухатися рівномірно зі сталою швидкістю, яку називають *швидкістю осадження* (v_{oc}). Сила F_0 , під дією якої осідають часточки, визначається різницею між її вагою і виштовхувальною силою Архімеда, що дорівнює масі рідини в об'ємі часточки:

$$F_0 = \frac{\pi \cdot d^3}{6} \cdot g \cdot (\rho_T - \rho), \quad (2.8)$$

де ρ - густина середовища.

Сила опору середовища згідно з рівнянням (6.15) становить

$$R = \zeta \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \frac{\rho \cdot V^2}{2}. \quad (2.9)$$

Швидкість осадження v_{oc} визначаємо з умови рівності сил $F_0 = R$

$$\frac{\pi \cdot d^3}{6} \cdot g \cdot (\rho_T - \rho) = \zeta \cdot \frac{\pi \cdot d^2}{4} \cdot \frac{\rho \cdot V^2}{2}, \quad (2.10)$$

звідки

$$v_{oc} = \sqrt{\frac{4 \cdot g \cdot d \cdot (\rho_T - \rho)}{3 \cdot \zeta \cdot \rho}}. \quad (2.11)$$

Максимальний розмір часточок, осадження яких підлягає закону Стокса, визначається з умови $Re=2$ (граничне значення для ламінарної зони)

$$d_{max} \cong 1,56 \cdot 3 \sqrt{\frac{\mu^2}{\rho \cdot (\rho_T - \rho)}}, \quad (2.12)$$

де μ - в'язкість середовища.

Нижня межа для розміру часточок, нижче за яку спостерігається відхилення від закону Стокса, відповідає $Re \cong 10^{-4}$. Якщо $Re \leq 10^{-4}$, то на швидкість осадження дрібних часточок впливає тепловий рух молекул середовища.

Більшість суспензій, що зустрічаються в природній воді, а також що утворюються в процесі очищення, неоднорідні за формою, величиною та масою. Тому характер процесу випадання суспензій встановлюється дослідним шляхом на підставі даних графіка, де на осі абсцис відкладається час осадження, а на осі ординат – величини, що характеризують масу осадженої суспензії. Такі криві (рис. 2.1) можуть бути отримані при седиментаційному аналізі за допомогою спеціальних приладів: седиментометру, інтегратора суспензій та ін. Проводячи дотичні до окремих точок кривої і продовжуючи їх до перетину з віссю ординат, отримують масу фракцій, що повністю осіли до даного часу. Загальну масу всієї суспензії, що осіла, визначають висотою перпендикуляра АВ, опущеного на вісь часу.

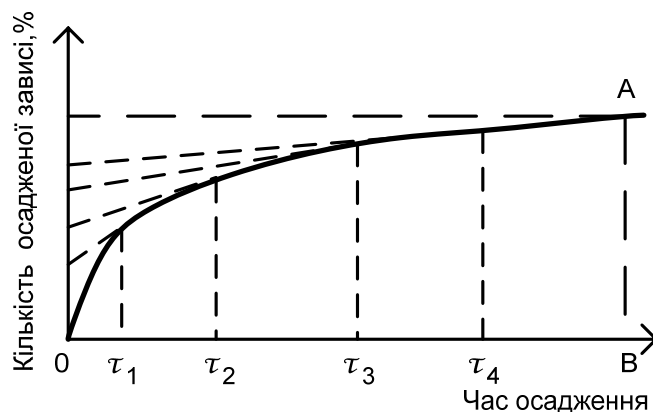


Рисунок 2.1 – Крива осадження полідисперсної зависі

Криві випадання суспензії характеризують її склад і поведінку при відстоюванні. Чим крутіше початкова ділянка кривої, тим більше крупність і неоднорідність суспензії і тим швидше вона осідає. При пологішому характері кривої суспензія однорідніша і осідає повільніше.

Час випадання суспензії залежить від висоти шару води. Розділивши цю висоту на якийсь час, відповідний певній кількості осажденої суспензії, знаходять так звані процентні швидкості випадання.

На підставі дослідних кривих швидкості випадання суспензії – *ефекту освітлення* – розроблений метод характеристики суспензій, що дозволяє порівнювати здібність різних вод до освітлення. За цим методом визначають відсоток осажденої суспензії при швидкостях осадження 0,2 (В) і 1,2 (А) мм/с. Перший показник відповідає часу перебування води у відстійнику протягом 6 годин, другий – 1 години; глибина відстійника прийнята 4 м. Умовне позначення А/В, зване показником осаджуваності суспензії, дозволяє отримати графік, що характеризує суспензію даної води. Пологі прямі свідчать про переважання крупних фракцій, прямі з крутим нахилом указують на значну кількість дрібних фракцій.

Застосування флокулянтів приводить до загального укрупнення пластівців і забезпечує велику однорідність суспензії, що робить криві пологішими.

Користуючись кривими процентних швидкостей випадання суспензії, можна отримувати дані для проектування відстійників. Криві строять на основі експериментальних результатів, отриманих методом **технологічного моделювання процесу осадження**. Основою методу моделювання є подібність кривих випадання суспензії, отримуваних при різних величинах висот осадження:

$$\frac{t_H}{t_M} = \frac{h_H}{h_M}, \quad (2.13)$$

де t_M , h_M і t_H , h_H - відповідно час і висота осадження суспензії при моделюванні і в натурі.

У разі коагульованої суспензії, що агломерується в процесі осадження, вказане співвідношення може не дотримуватися. Як показали дослідження, криві випадання такої суспензії при різних висотах осадження також можуть розглядатися як подібні, якщо умова подібності виражена у формі

$$\frac{t_H}{t_M} = \left(\frac{h_H}{h_M} \right)^n. \quad (2.14)$$

Показник ступеня $n < 1$ відображає вплив агломерації пластівців в процесі осадження. Його величину рекомендується приймати залежно від ступеня агломерації частинок до осадження в межах 0,2-0,5.

Головне завдання при проектуванні горизонтальних і вертикальних відстійників – забезпечення осадження в них основної маси суспензії, що міститься в оброблюваній волі. У вертикальних відстійниках частинки суспензії знаходяться під дією двох протилежно направлених сил: висхідного потоку і маси частинки. Швидкість у вертикальних відстійниках приймається рівній швидкості вертикально висхідного потоку води в них.

Кількість затриманої у відстійнику суспензії, або *ефект осадження* обчислюють за формулою

$$C_{\Phi} = \frac{C_{\text{ВХ}} - C_{\text{ВИХ}}}{C_{\text{ВХ}}} \cdot 100\%, \quad (2.15)$$

де $C_{\text{ВХ}}$, $C_{\text{ВИХ}}$ - відповідно вміст завислих речовин у воді, що поступає у відстійник і виходить на нього, мг/дм³.

Осадження приводить до накопичення на дні відстійників осаду. Об'єм і структура останнього залежать від характеру суспензії, сольового складу води, виду застосованого коагулянту, температурних умов та інших чинників. З часом об'єм осаду скоагульованих суспензій зменшується, що пов'язане з виділенням води, поглиненою поверхнею частинок. Одночасно відбувається старіння гелів гідроксидів металів, що супроводжується ущільненням їх структур. Концентрація осаду у відстійниках може коливатися в широких межах. Така властивість осаду, як текучість, вельми зручна для видалення його з відстійників. Осад може видалятися самоплив, механічно або відсмоктуванням.

Конструктивне оформлення горизонтальних і вертикальних відстійників буває різним. На станціях водопідготовки великої продуктивності (понад 30 тис. м³/доб.) застосовують горизонтальні відстійники, на станціях середньої і малої продуктивності – вертикальні.

3. Основні закономірності видалення грубодисперсних завислих речовин у відцентровому й електричному полі та в завислому шарі

Видалення грубодисперсних завислих речовин у відцентровому полі

Принцип дії гідроциклонів ґрунтується на сепарації часточок твердої фази в обертовому потоці рідини. Величина швидкості сепарування часточок у відцентровому полі гідроциклону в сотні разів перевищує швидкість осідання під дією сил гравітації.

Застосування гідроциклонів має такі переваги: висока питома продуктивність розділення суспензії; відносно невеликі витрати на будівництво та експлуатацію установок; відсутність обертових механізмів, відцентрове поле створюється за рахунок тангенційного вводу очищеної води; можливість створення компактних автоматизованих установок.

Для очищення від завислих твердих часточок можна використовувати відкриті та напірні гідроциклони. Відкриті гідроциклони застосовують для виділення грубодисперсних домішок, що спливають та осідають на дно, з гідравлічною крупністю понад 0,2 мм/с і скоагульованих домішок.

У конструкції багатоярусного циклона поєднані принцип роботи відкритого гідроциклону і тонкошарового відстійника, що забезпечує високу ефективність очищення за питомих гідравлічних навантажень, у 8-10 разів більших, ніж у звичайних відстійниках.

Напірні гідроциклони доцільно застосовувати для попереднього відокремлення піску та інших твердих часточок розміром понад 100-150 мкм, густиною 1,2 г/см³ і більше.

Суть процесу прояснення в гідроциклонах полягає в тому, що прояснювана вода підводиться тангенційно у верхню частину гідроциклона через живильний патрубок, внаслідок чого відбувається обертання води по колу корпусу апарата. Задана швидкість обертання забезпечується за допомогою змінних вкладок живильного отвору. Прояснена вода виходить через злив: патрубок. Відцентрові сили, що виникають, відкидають тверді часточки до стінок корпусу апарата. Потім часточки осідають по конусу униз і видаляються через насадку.

Напірні гідроциклони можуть бути одиночними і батарейними (мультициклони). Під час очищення води вони забезпечують високий ступінь очищення. Розроблені дві модифікації конструкції цих апаратів з монолітними елементами робочої камери та діаметрами циліндричної частини 25-80 мм, а також зі знімними елементами робочої камери і діаметром, який дорівнює 100-500 мм.

Залежно від механо-фізичних і хімічних властивостей очищуваних вод і осадів апарати першої модифікації (ГН) виготовляють із неіржавіючої сталі, поліетилену чи поліуретану, а корпус другої модифікації (ГНС) - із неіржавіючої сталі або сталі марки Ст3 з покриттям внутрішньої поверхні зносостійкою емаллю.

Прискорення a_B (м/с²) в гідроциклонах за рахунок відцентрової сили визначають за формулою

$$a_B = \frac{V^2}{r^2}, \text{ м/с}^2, \quad (2.16)$$

де V - лінійна швидкість руху рідини по колу, м/с;
 r - радіус обертання твердих часточок, м.

Зі збільшенням швидкості та зменшенням радіуса обертання завислих часточок прискорення зростає і може набагато перевищувати швидкість вільного їх осадження під дією сили гравітації, прискорення якої дорівнює 9,81 м/с².

Величину відцентрової сили F_B , що діє на тверді часточки, визначають за формулою

$$F_B = \frac{\pi \cdot d^3 \cdot (\rho_T - \rho_P) \cdot V^2}{6 \cdot R_{\text{Ц}}}, \quad (2.17)$$

де d - еквівалентний діаметр часточок, см;
 ρ_T, ρ_P - відповідно густина твердої і рідкої фаз, г/см³;

V - швидкість руху суспензії в живильному отворі на вході в гідроциклон, см/с;

$R_{\text{Ц}}$ - відстань від центра гідроциклона до осі входного отвору, см.

Продуктивність гідроциклона за вихідною водою можна визначити за формулою

$$Q_{\text{вих}} = 3600 \cdot \mu_T \cdot S \cdot \sqrt{2\Delta H_P}, \quad (2.18)$$

де $\mu_T = 0,24 \frac{d}{d_{\text{ж}}}$ - коефіцієнт витрат води через гідроциклон;
 S - площа живого перерізу отвору, м²;

ΔH - втрата напору в гідроциклоні, м;
 d - діаметр зливного патрубку, см;
 $d_{\text{ж}}$ - еквівалентний діаметр живильного отвору,

за проясненою водою

$$Q_{\text{пр}} = 3600 \cdot \alpha \cdot \mu_{\text{Г}} \cdot S \cdot \sqrt{2\rho\Delta H}, \quad (2.19)$$

де $\alpha = 0,85-0,9$ - коефіцієнт, що враховує втрату частини води з осадом.

Вибір типу гідроциклону в кожному випадку визначають, порівнюючи техніко-економічні варіанти. Основною розрахунковою величиною відкритих гідроциклонів є питоме гідравлічне навантаження, яке визначають за формулою

$$q = 3,6 \cdot K \cdot U_0, \text{ м}^3/(\text{м}^2 \cdot \text{год.}), \quad (2.20)$$

де U_0 - гідравлічна крупність часточок виділюваних забруднень;

K - коефіцієнт пропорційності, який залежить від типу гідроциклону;

Продуктивність одного апарату Q ($\text{м}^3/\text{год}$) визначають за формулою

$$Q = 0,785 \cdot q \cdot D^2. \quad (2.21)$$

Для розрахунку вмісту завислих речовин $C_{\text{пр}}$ (г/л) у проясненій воді для відкритого гідроциклону використовують формулу

$$C_{\text{пр}} = \frac{A \cdot q}{H}, \quad (2.22)$$

де A - коефіцієнт, який у разі роботи без коагулювання дорівнює 0,075, а з коагулюванням - 0,033.

Враховуючи продуктивність установки Q ($\text{м}^3/\text{год}$), визначають кількість гідроциклонів:

$$n = \frac{Q}{Q_{\text{пр}}}. \quad (2.23)$$

Ефективність роботи гідроциклону за однакового напору збільшується зі зменшенням його діаметра. Для прояснення води від тонкодисперсних речовин застосовують гідроциклони малого діаметра. Апарат, в якому встановлено кілька гідроциклонів однакового розміру, називають *мультициклоном*.

Для розділення неоднорідних систем (суспензій, емульсій, гідрозолів) застосовують процес **центрифугування**, який здійснюється в полі відцентрових сил з використанням суцільних або проникних для рідини перегородок. Під дією відцентрових сил суспензія розділяється на очищену воду, яку називають *фугатом*. При цьому осадження поєднується з ущільненням утвореного осаду, а фільтрування - з ущільненням та механічним висушуванням осаду. Процес центрифугування здійснюють в апаратах, які називають *центрифугами*.

Центрифуга – це вертикальний циліндричний ротор із суцільними або перфорованими бічними стінками. Ротор закріплюють на вертикальному валу, що обертається електродвигуном, і вміщують у співвісний циліндричний нерухомий кожух. На внутрішній поверхні ротора з перфорованою стінкою знаходиться фільтрувальна тканина або тонка металева сітка. У відстійних центрифугах із суцільними стінками розділяють емульсії та суспензії за принципом відстоювання у полі відцентрових сил. У фільтрувальних центрифугах із проник-

ною стінкою розділяють емульсії та суспензії за принципом фільтрування, в яких замість різниці тисків використовують дію відцентрової сили.

Центрифугування застосовують для відокремлення тонкодисперсних забруднень, якщо для їх видалення не можна використовувати реагенти, а також у разі локального очищення промислових стічних вод, коли виділюваний осад може бути використаний. Зазвичай використовують осаджувальні центрифуги безперервної і періодичної дії.

Потужність силового поля у центрифугах перевищує потужність гравітаційних сил у сотні, а в окремих випадках навіть сотні тисяч разів. Основною технічною характеристикою центрифуг є фактор розділення Φ_p , який визначають за формулою

$$\Phi_p = \frac{a_m}{g} = \frac{\omega^2 \cdot r}{g} = \frac{(2 \cdot \pi \cdot n / 60)^2 \cdot r}{g} \approx 112 \cdot 10^{-3} \cdot n^2 \cdot r, \quad (2.24)$$

де a_m - відцентрове прискорення, м/с^2 ;

g - прискорення вільного падіння, м/с^2 ;

ω - кутова швидкість обертання ротора, рад/с ;

r - радіус обертання, м ;

n - частота обертання ротора, об/хв .

Фактична тривалість центрифугування залежить від фактора розділення, гідравлічного навантаження, робочого об'єму ротора, конструкції розвантажувального шнека і відносної швидкості його обертання.

Електрофільтрування

У деяких випадках виділення колоїдно-дисперсних речовин зі стічної води проводять електрофільтруванням. Суть процесу полягає в тому, що на фільтр, виготовлений з іонообмінного матеріалу, діє електричне поле. Застосування електромагнітного поля дає змогу інтенсифікувати фільтрування і здійснити більш тонке очищення води від дисперсних часточок без використання хімічних реагентів.

Зазвичай електрофільтри застосовують для отримання дуже чистої води, в якій не міститься мікрочасточок. Осадження останніх відбудеться на поверхні іонообмінних мембран. Для очищення стічних вод від дисперсних часточок у вуглевидобувній промисловості розроблено установку, принцип дії якої ґрунтується на тому, що під час оброблення в електричному полі на вугільних часточках досить тривалий час зберігається залишкова поляризація. За певних умов відбуваються коагуляція та агрегація часточок. При цьому можна обробляти суспензії з умістом завислих речовин до 5 г/л за відносно невеликих затрат електроенергії і високої продуктивності. Значно вищий ступінь очищення досягається у разі застосування іонообмінних волокон.

У процесі електрофільтрування стічних вод виділяють дві стадії: транспортування дисперсних часточок та їх утримання колектором. Часточки транспортуються за рахунок сил електрофорезу, електроосмосу та діполофорезу. Змінюючи напруженість електричного поля, можна керувати швидкістю руху часточок.

Поблизу зерен іоніту колоїдні часточки можуть транспортуватися за рахунок електроосмотичного потоку рідини крізь іонообмінний матеріал. Якщо знаки заряду часточок і протиіонів однакові, на іонообмінному колекторі в результаті електроосмосу утворюється осад, а якщо знаки зарядів протилежні, електроосмос перешкоджає осадженню колоїдів. Перший шар часточок утримується завдяки силам електростатичного притягання протилежно заряджених поверхонь часточки та іоніту, другий і наступні шари - завдяки диполь-дипольній взаємодії, що виникає між наведеними диполями дисперсних часточок. У разі виключення електричного поля зазначені дипольні моменти зникають, і часточки, за винятком локалізованих у першому шарі, вимиваються потоком рідини. У такий спосіб регенерують іонообмінні фільтри.

У вузьких зазорах між зернами іоніту може також відбуватися діполофоретичне фокусування часточок, дипольні моменти яких зорієнтовані за силовими лініями поля і заряд яких протилежний заряду протиіона іоніту. Швидкість електрофорезу під час агрегування часточок змінюється незначно, тоді як швидкість діполофорезу в процесі агрегування може змінюватися на багато порядків, оскільки вона пропорційна об'єму агрегату.

Видалення грубодисперсних завислих речовин у завислому шарі

Споруди, в яких очищувана вода проходить крізь шар раніше утвореного осаду, називають *прояснювачами із шаром завислого осаду*. Вода в них прояснюється значно краще. Такі споруди ефективно працюють за умови попереднього оброблення води коагулянтном чи флокулянтном або обома реагентами разом. Прояснювачі із завислим шаром осаду забезпечують глибше прояснення води і мають більшу продуктивність, ніж відстійники. Проте їх конструкція значно складніша.

Принцип дії прояснювачів із завислим шаром полягає в тому, що очищувана вода, змішана з реагентами (коагулянтном, флокулянтном), надходить у прояснювач знизу і рівномірно розподіляється на площі коридорів. Рухаючись знизу вгору, вона проходить крізь шар раніше сформованого завислого осаду, який складається з маси завислих у потоці пластівців, що перебувають у безперервному русі, проте весь шар загалом залишається нерухомим. Проходячи крізь шар завислого осаду, вода прояснюється в результаті *контактної коагуляції*. Забруднення сорбується шаром завислого осаду, надлишок якого безперервно видаляється в осадощільнювач, після чого скидається у водостік. Прояснена вода збирається за допомогою жолобів і відводиться для подальшого прояснення на фільтрах.

Стабільна робота прояснювачів із завислим шаром досягається за рахунок стабільної витрати очищуваної води і температури. Щоб забезпечити стабільну роботу прояснювача, допускається коливання його витрати $\pm 10\%$ і температури очищуваної води $\pm 1^\circ\text{C}$ впродовж години. Завислий шар осаду постійно перебуває в стані стисненого осадження. При цьому швидкість осідання часточок дорівнює швидкості висхідного потоку. Тому часточки не виносяться з потоком у зону прояснення і не декантують.

Оскільки швидкість стисненого осадження залежить від концентрації завислого шару, тому він зберігається в широкому діапазоні змін швидкості ви-

східного потоку. Кожному значенню висхідної швидкості потоку, згідно із законами стисненого осадження, відповідає певна за цих умов концентрація осаду. Що більша швидкість, то менша концентрація. Швидкість вільного осадження частинок є *верхньою межею існування завислого шару*. *Нижня межа його існування* визначається мінімальною швидкістю потоку, за якої сили гідродинамічної дії потоку на часточки впливають менше, ніж сили гравітації часточок. У цьому разі часточки декантують.

Як доводить практика експлуатації прояснювачів, підтримування завислого шару на заданому рівні та забезпечення стабільної роботи апарата можливі лише за умови наявності регульованого безперервно вимушеного видалення надлишкового осаду із завислого шару в ущільнювач. Тому в практиці зазвичай використовують прояснювачі з вимушеним відсмоктуванням осаду і розрахункові параметри, наведені в будівельних нормах і правилах, характерні лише для цього типу апаратів.

Днища прояснювачів каламутних вод мають певний нахил. Прямокутна форма їх забезпечує простоту компонування. В схемах очищення малокаламутних і кольорових природних вод процес утворення пластівців в коридорних прояснювачах здійснюється малоефективно. Тому для інтенсифікації процесу доцільно нижню конусну частину прояснювачів завантажувати гравієм або щебенем на висоту 0,7 м. Крупність гравію або щебеню становить 20-50 мм. У цьому випадку збільшується продуктивність апарата на 15-25% і зменшується витрата коагулянту на 15-20%.

Із цією самою метою у прояснювачі з вертикальними осадоущільнювачами при обробленні малокаламутних кольорових вод вносять контактну масу із зерен кварцового піску або подрібненого керамзиту крупністю 0,1-0,15 мм у кількості 10-12 кг на 1 м² площі завислого шару. Вона є центром коагуляції домішок води, яка інтенсифікує процес і дає змогу збільшити продуктивність апарата на 15-20%.

Розрахунок і проектування прояснювачів проводять з урахуванням річних коливань кількості очищуваної води. При цьому орієнтуються на два характерних періоди: мінімальної каламутності за мінімальної зимової витрати води й найбільшої каламутності літньої витрати води. Основними розрахунковими параметрами прояснювачів із завислим шаром є швидкість висхідного руху води в зоні прояснення $V_{\text{пр}}$, яка визначається технологічними дослідженнями, і коефіцієнт розподілу води між зоною прояснення і зоною відокремлення осаду K_p . За відсутності даних експерименту ці величини визначають згідно з довідковими даними.

Знаючи розрахункову витрату води q (м³/год), площу зони прояснення води визначають за формулою

$$F_{\text{пр}} = \frac{q \cdot K_p}{3,6 \cdot V_{\text{пр}}} \quad (2.25)$$

Площу зони відокремлення й ущільнення осаду знаходять за формулою

$$F_{\text{вд}} = \frac{q \cdot (1 - K_p)}{3,6 \cdot V_{\text{пр}}} \quad (2.26)$$

У разі розташування в зоні прояснення, відокремлення та ущільнення осаду тонкошарових модулів площу зони прояснення визначають за питомими навантаженням, віднесеним до площі дзеркала води, яка зайнята тонкошаровими блоками. Висоту шару завислого осаду приймають 2-2,5 м, втрату опору в ньому визначають із розрахунку 1-2 см на 1 м його висоти, а висоту зони прояснення – 2-2,5 м.

Кут між нахиленими стінками нижньої частини зони завислого осаду становить 60-70°. Низ осадоприймальних вікон або край осадо відвідних труб розміщують на 1-1,5 м вище переходу нахилених стінок зони завислого осаду у вертикальні. Висота стінок має на 0,3 м перевищувати розрахунковий рівень води в прояснювачі. Відстань між збірними жолобками з трикутними водозливами або перфорованими трубами в зоні прояснення приймають не більше ніж 3 м. Для круглих у плані прояснювачів діаметром до 4 м облаштовують лише периферійний жолоб, а для більшого діаметра добавляють радіальні.

Розподіл очищуваної води на площі прояснювача здійснюють перфорованими трубами, розміщеними на відстані не більше ніж 3 м в осях. Сумарну площу отворів діаметром не менше ніж 25 мм знаходять за швидкості виходу води 1,5-2 м/с. Відстань між отворами, розміщеними під кутом 45° з обох боків труби в шаховому порядку, приймають не більше ніж 0,5 м.

Ущільнення триває 2-3 години за наявності згущувачів і не більше 6 годин – за їх відсутності. Кут між нахиленими стінками осадоущільнювача становить 70°. Скидання осаду з осадоущільнювача періодично здійснюють перфорованими трубками діаметром не менше ніж 150 мм і не раніше ніж за 15-20 хв. Відстань між стінками сусідніх труб (каналів) має бути до 3 м. Швидкість надходження осаду в отвори діаметром не менше 20 мм, розміщеними з кроком не більше ніж 0,5 м, становить близько 3 м/с. Швидкість руху осаду наприкінці скидної труби має бути не менше 1 м/с. Кількість води, яка видаляється з осадом, визначають відповідно до будівельних норм і правил з урахуванням коефіцієнта розбавлення осаду, який дорівнює 1,5. Осадоприймальні вікна розраховують згідно зі швидкістю руху води з осадом 36-54 м/год, а осадовідвідні труби – 144-216 м/год. Збирання і відведення проясненої води з осадоущільнювача здійснюють зануреними перфорованими трубами. Останні розраховують, виходячи зі швидкості руху в них води до 0,5 м/с з отворами діаметром 15-20 мм за швидкості входу води в них не менше ніж 1,5 м/с. Верх збірних дірчастих труб розміщують на відстані не менше ніж 300 мм нижче рівня води у вертикальному осадоущільнювачі і не менше ніж 1,5 м вище верху осадоприймальних вікон. Між низом збірної труби і рівнем води в загальному збірному каналі прояснювача має бути перепад не менше ніж 0,4 м. За кількості прояснювачів менше шести передбачають один резервний.

Контрольні питання

1. На які категорії діляться завислі речовини за хімічним складом?

2. На що впливає той факт, що глинисті частинки мають амфотерні властивості?
3. Якими показниками виражається концентрація завислих речовин?
4. Чому дорівнює приведений діаметр частинки?
5. Чому дорівнює показник сферичності частинки?
6. Чому дорівнює гідравлічна крупність частинки?
7. Чим відрізняються монодисперсні та полідисперсні суспензії?
8. Охарактеризуйте процес вільного осадження.
9. Охарактеризуйте процес зв'язаного осадження.
10. З якою метою будують криві випадання суспензії?
11. Від яких параметрів залежить час випадання суспензії?
12. Для чого може бути використана подібність кривих випадання суспензії, отримуваних при різних величинах висот осадження?
13. Назвіть застосовувані типи відстійників?
14. Як можна розрахувати ефект осадження суспензії?
15. На чому ґрунтується принцип дії гідроциклонів?
16. Які переваги мають гідроциклони?
17. Як працюють відкриті та напірні гідроциклони?
18. Опишіть конструкцію центрифуги?
19. Опишіть суть процесу електрофільтрування.
20. Як працюють прояснювачі із шаром завислого осаду?
21. Які параметри забезпечують стабільну роботу прояснювачів із завислим шаром?
22. Охарактеризуйте межі існування завислого шару.
23. Як відбувається видалення надлишкового осаду із завислого шару в прояснювачах?
24. Опишіть конструктивні особливості прояснювачів із завислим шаром.

Тема 3. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ВИДАЛЕННЯ ЗАБРУДНЕНЬ З ВОДИ МЕТОДОМ ФЛОТАЦІЇ І ЕЛЕКТРОФЛОТАЦІЇ

1. Особливості механізму дії флотації
2. Вплив поверхнево-активних речовин на процеси флотації
3. Способи диспергування бульбашок газу при флотації та їх зв'язок з механізмом флотації
2. Конструктивне оформлення флотаційного очищення води

1. Особливості механізму дії флотації

Флотація – метод відділення диспергованих і колоїдних домішок від води, заснований на здатності частинок прилипати до повітряних (газових) бульбашок і переходити разом з ними в пінний шар. Флотацією можна витягувати з води нафтопродукти, масла та інші емульговані рідкі речовини, радіоактивні сполуки, іони багатьох розчинених у воді речовин.

Суть цього процесу полягає в специфічній дії молекулярних сил, що викликають злипання частинок домішок з бульбашками високодиспергованого у

воді газу (повітря) та утворенні на поверхні пінного шару, що містить речовини, які слід видалити. При зближенні у воді газової бульбашки з гідрофобною поверхнею частинки домішки тонкий шар, що розділяє їх, стає нестійким і розривається. Внаслідок короткочасності контакту частинки і бульбашки при їх зіткненні вірогідність злиття визначається кінетикою утворення *крайового кута змочування*.

Контакт бульбашок повітря і частинок домішок можливий двома шляхами: при зіткненні частинок з поверхнею бульбашок і при їх утворенні на частинках при виділенні розчинених газів. Для напірної флотації при очищенні природних вод процес взаємодії бульбашок при їх зіткненні з частинками домішок є основним і тому представляє практичний і теоретичний інтерес.

Прикріплення бульбашок до частинки характеризується крайовим кутом змочування, що утворюється поверхнею частинки і дотичною до поверхні бульбашки, величина якої визначається розмірами частинки і бульбашки, а також поверхневим натягненням на межі розділу трьох фаз: твердого тіла (частинки), рідини і повітря.

Очевидно, що для успіху протікання процесу маса частинок, що флотують, не повинна перевищувати сили їх прилипання до газових бульбашок і їх підйомної сили. Оптимальна крупність витягуваних домішок знаходиться в межах 10^{-5} - 10^{-3} м, дисперсність бульбашок газу – $15 \cdot 10^{-6}$ - $30 \cdot 10^{-6}$ м, а поверхнєве натягнення води не повинна перевищувати 0,06-0,065 н/м. З пониженням поверхнєвого натягнення ефект очищення води флотацією підвищується на відміну від відстоювання і фільтрування.

Обробку води флотацією рекомендується застосовувати при її каламутності до 150 мг/дм³ і забарвленості до 200 град. Це дозволяє зменшити об'єм водоочисних споруд унаслідок прискорення в 3-5 разів процесу виділення суспензії з води, відмовитися від мікрофільтрів, поліпшити санітарний стан очисних споруд.

Повітря є сумішшю газів. Розчинність газів у воді підкорюється закону Генрі, з якого виходить, що при постійній температурі розчинність кожного з компонентів газової суміші в даній рідині прямо пропорційна його парціальному тиску над рідиною і не залежить від загального тиску газової суміші і загального вмісту інших компонентів:

$$S_{\Gamma} = k \cdot P_{\Gamma}, \quad (3.1)$$

де S - розчинність газу;

k - коефіцієнт Генрі, що є мірою розчинності газу і постійною величиною для даної температури;

P_{Γ} - парціальний тиск газу в газовому середовищі.

Кількість повітря, яка може бути розчинена у воді, залежить від тиску, температури, часу насичення і способу їх взаємодії.

Тиск чинить вплив не тільки на кількість повітря, яка може бути розчинена у воді, але і на розмір бульбашок, що виділяються потім.

У хімічній технології для розчинення газів в рідинах широко використовують ємкісні апарати, розміри яких залежать від тривалості їх контакту. Час

контакту, у свою чергу, пов'язаний із значенням константи швидкості розчинення.

В умовах очищення природних вод (робота під тиском, наявність важкорозчинюваної суміші газів, велика продуктивність та ін.) найбільш доцільне застосування абсорбційних насадок. Насадка підвішується або спирається на ґрати, в яких є отвори для проходу газу і стоку рідини. Газ поступає в колону від низу до верху протитечією по відношенню до рідини. Рідина, що подається на насадку, рівномірно розподіляється по перетину апарату за допомогою розподільного пристрою. Зіткнення газу з рідиною відбувається в основному на змоченій поверхні насадки, по якій стікає зрошуюча рідина. Як насадку застосовують листові, хордові з дощок, кільцеві керамічні й кускові матеріали.

У напірних абсорберах застосовують високий тиск, тому подачу повітря в них здійснюють компресорами.

Розчинене повітря виділяється з води при пониженні тиску, що і використовують в установках напірної флотації. Мінімальний розмір бульбашок повітря, що утворюються при пониженні тиску

$$R_{\min} = \frac{2 \cdot \sigma_{\text{ГЖ}}}{(\rho_1 - \rho_2)}, \quad (3.2)$$

де R_{\min} - мінімальний радіус бульбашок повітря, см;

$\sigma_{\text{ГЖ}}$ - поверхневе натягнення на межі розділу газ - рідина, Нм;

$\rho_1 - \rho_2$ - перепад тиску, Па.

З формули (3.2) виходить, що розмір утворюваних бульбашок тим менше, чим менше поверхневе натягнення на межі повітря - вода і чим більше пересичення води повітрям або більше перепад тиску при випуску водоповітряного розчину в оброблювану воду.

Поверхневе натягнення залежить від властивостей води, що очищається, і наявності в ній поверхнево-активних речовин. Враховуючи це, можна було б передбачити введення додаткових реагентів, що зменшують поверхневе натягнення, проте це вкрай небажано. Прийнятнішим є отримання дрібних бульбашок повітря шляхом збільшення перепаду тиску, тобто шляхом насичення води повітрям під підвищеним тиском і подальшим його різким пониженням до атмосферного.

Виникнення бульбашок повітря з перенасиченого розчину відбувається практично миттєво.

Збільшення ступеня пересичення води повітрям сприяє не тільки зменшенню розмірів бульбашок повітря, але також і виділенню більшої їх кількості.

Кількість бульбашок і їх розміри залежать від швидкості виходу водоповітряного розчину з отворів розподільного пристрою. Існує критичне значення швидкості $u_{\text{кр}} = 7,0$ м/с. При $u_{\text{кр}} < 7,0$ м/с бульбашки не утворюються, а найбільша кількість бульбашок і їх найменші розміри відповідають швидкості закінчення 15-20 м/с і більш. Ці значення швидкості і приймають при конструюванні установок.

Простим пристроєм для виділення бульбашок повітря з водоповітряного розчину є перфорований трубопровід, який дозволяє вводити водоповітряний розчин в оброблювану воду достатньо рівномірно при великій ширині камери флотації.

Злиття частинок і бульбашок газу при їх зіткненні визначається наявністю умов, необхідних для порушення бар'єрної дії гідратних шарів, що знаходяться між бульбашкою і частинкою, що вимагає витрат енергії. До зіткнення гідратних оболонок, розташованих на поверхні частинки і бульбашки, при наближенні бульбашки до твердої поверхні вода прошарку віддаляється відносно легко. При контакті гідратних оболонок опір води при їх видаленні різко зростає, а вільна енергія прошарку збільшується. Досягши певної товщини прошарок стає термодинамічно нестійким і її вільна енергія у міру потоншення знижується. Подальше злипання відбувається мимоволі з великою швидкістю. Бульбашка стрибком прилипає до поверхні частинки, утворюючи з нею певну площу контакту. Під бульбашкою зберігається тонкий молекулярний шар води, який стійко пов'язаний з твердою поверхнею. Видалення води з поверхні частинки приводить до значного зростання вільної енергії, що пов'язана з витратою великої кількості зовнішньої енергії.

При русі рідини через камеру флотації виникають сили, які прагнуть відірвати тверді частинки від бульбашок повітря: сили тертя, сили тяжіння, сили інерції. Для успішного протікання процесу флотації необхідно, щоб тверді частинки і бульбашки повітря міцно прикріпилися один до одного. Сила прилипання діє по периметру площі контакту. Тиск усередині бульбашки повітря більше гідростатичного тиску в рідині, що оточує бульбашку, унаслідок капілярного тиску.

Міцність прилипання частинки до бульбашки тим більше, чим більше гідрофобна поверхня (або чим більше крайовий кут змочування). Отже, для досягнення високого ефекту обробки води перед флотацією необхідно проводити ретельну підготовку домішок (гідрофобізацію).

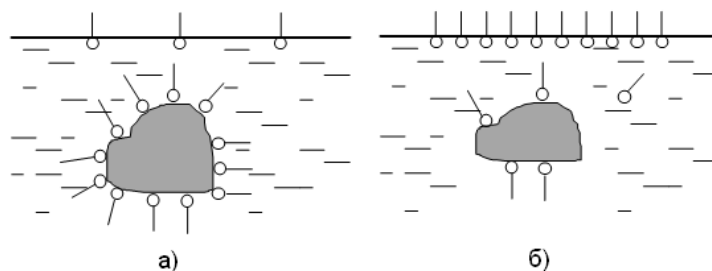
Інтенсифікація процесу флотації досягається гідрофобізацією поверхні витягуваних домішок реагентами, які вибірково сорбуються на поверхні частинок, знижують їх змочуваність, що покращує процес злипання дисперсій і колоїдів з бульбашками газу. У водопідготовці як гідрофобізуючі реагенти застосовують звичайні коагулянти і флокулянти. Після обробки флотаційні осаді займають значно менший об'єм, і вологість їх нижче, ніж осаду, що утворюється у відстійниках.

2. Вплив поверхнево-активних речовин на процеси флотації

ПАР – речовини, здатні адсорбуватися на поверхні розділу фаз з відповідним зниженням їх поверхневого натягнення.

В процесі флотації поверхнево-активні речовини грають особливо важливу роль. Як відомо, вода через полярну будову своїх молекул змочує більшість твердих тіл, що обумовлює утворення навколо частинок, що знаходяться у воді, гідратних шарів. Наявність міцних гідратних шарів перешкоджає утворенню комплексу частинка-бульбашка, а отже, перешкоджає флотації. Якщо у воді мі-

стяться поверхнево-активні речовини, здатні більшою мірою адсорбуватися на поверхні частинок, то, орієнтуючись в адсорбційному шарі своєю неполярною частиною в навколишнє середовище, а полярною - до поверхні частинок, ці речовини роблять частинки гідрофобними, а значить такими, що легко флотують (рис. 3.1). Такі речовини називають *збирачами*.



а) адсорбція збирача; б) адсорбція піноутворювача

Рисунок 3.1 - Адсорбція різних типів ПАР на поверхні розділу фаз

За природою полярних частинок розрізняють декілька типів збирачів, що відрізняються за своїми властивостями флотацій:

- ◆ масла і суміші різних сполук, що є продуктами переробки вугілля, нафти, сланців і дерева;
- ◆ органічні жирні кислоти і їх солі (олеїнова кислота, олеат натрію, нафтенові кислоти, стеаринова кислота, пальмітинова кислота та ін.);
- ◆ сполуки, що містять в полярній частині аніони сірчаної кислоти (алкілсульфати, алкілсульфонати);
- ◆ сполуки, що містять в полярній частині двовалентну сірку (меркаптани, ксантогенати, дитиокарбонати та ін.);
- ◆ сполуки, що містять в полярних групах азот або фосфор (аміни, солі амонію, етаноамін та ін.)

Але деякі поверхнево-активні речовини в основному адсорбуються на поверхні розділу рідина-газ (рис. 3.1). При адсорбції полярна частина таких речовин взаємодіє з диполями води, а неполярна частина звертається в повітряне середовище. В результаті зменшується поверхнєве натягнення води, що сприяє, з одного боку, стабілізації бульбашок і стійкості піни, з іншого боку, покращує процес прилипання до бульбашок твердих частинок. Такі речовини називаються *піноутворювачами*. До них відносять соснове масло, креозол, ксиленол, феноли і деякі синтетичні миючі речовини (алкілсульфонат, алкиларилсульфонат, алкілсульфоат натрію та ін.)

Загалом поверхнево-активні речовини в тому або іншому ступені можуть проявляти як збиральні, так і піноутворювальні властивості. Але вони можуть при певних концентраціях викликати і погіршення процесу флотації за рахунок "бронювання" бульбашок повітря. Це явище пов'язане з утворенням гідратних шарів навколо бульбашок за рахунок взаємодії полярної частини молекул поверхнево-активних речовин, адсорбованих на поверхні бульбашок, з диполями води.

3. Способи диспергування бульбашок газу при флотації та їх зв'язок з механізмом флотації

Насичення води бульбашками можливо наступними способами:

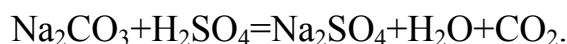
- ◆ диспергуванням повітря через пористі матеріали, в імпелерних машинах і при струменевих процесах;
- ◆ утворенням бульбашок з пересичених розчинів;
- ◆ утворенням бульбашок в результаті хімічних реакцій і біологічних процесів;
- ◆ утворенням бульбашок при електрохімічній обробці води.

При диспергуванні повітря через пористі матеріали необхідно дотримувати умови, які повинні перешкоджати злипанню і укрупненню бульбашок, а також сприяти їх стабілізації. До цих умов відносять:

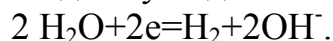
- невеликі швидкості виходу повітря з отворів пористих матеріалів;
- достатня відстань між отворами;
- наявність у воді піноутворювачів.

Спосіб утворення бульбашок з пересиченого розчину газу знайшов досить широке застосування в практиці очищення води, що містить дрібні частинки, оскільки дозволяє отримати бульбашки найменшої крупності. Суть цього способу полягає в зниженні тиску, внаслідок чого газ, що раніше розчинився, утворює пересичений розчин і створюються умови для утворення бульбашок. Такий спосіб застосовують при напірній і вакуумній флотації. При напірній флотації заздалегідь у воді розчиняють повітря під надмірним тиском 0,3-0,5 МПа, а потім тиск знижують до атмосферного. При вакуумній флотації тиск знижують нижче атмосферного, тобто флотацію проводять під вакуумом.

Утворення бульбашок газу можливе також при хімічних реакціях, якщо продуктами реакції є газоподібні речовини. Так, наприклад, якщо стічні води, що містять соду, нейтралізувати кислотою, то при хімічній реакції утворюється вуглекислий газ, який виділяється з води у вигляді бульбашок, здатних флотувати домішки води:



Утворення бульбашок газу, використовуваних для флотації, при електролізі води засновано на катодному виділенні водню:



Розмір та інтенсивність утворення на катоді бульбашок залежать від поверхневого натягнення, матеріалу електродів, шорсткості та форми електродів, щільності струму і деяких інших чинників.

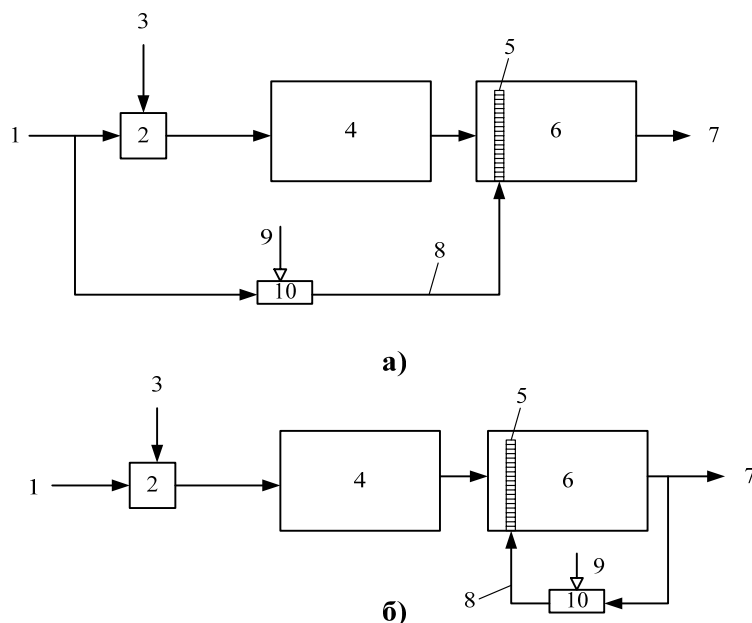
Дані способи насичення води бульбашками газу пов'язані з різними механізмами флотації. Проте не можна сказати, що при якомусь одному способі флотація йде строго по одному механізму. Найчастіше спостерігається поєднання того і іншого механізму з переважанням якогось одного. Наприклад, утворення бульбашок з пересиченого розчину в основному пов'язане з утворенням комплексів частинка-бульбашка при виникненні бульбашок на поверхні частинок. Але можливе утворення комплексів і при зіткненні частинок з бульбашками, що виникли в зонах вільних вихорів.

Вибір способу отримання бульбашок газу, а отже і механізму флотації залежить від багатьох чинників: складу води, крупності частинок, що видаляються, фізико-хімічного стану їх поверхні, наявності у воді поверхнево-активних речовин, економічності процесу та ін., тому зазвичай вимагає експериментальної перевірки. На відміну від відстоювання тривалість флотації не визначається однозначно швидкістю спливання комплексів частинка-бульбашка.

Процес флотації носить якоюсь мірою вірогідний характер тому, що не всяке зіткнення бульбашки і частинки приводить до утворення комплексу; при спливанні комплексу існує вірогідність відриву бульбашки від частинки під дією механічних і гідродинамічних сил, а також можливе часткове руйнування пінного шару з поверненням вже виділених частинок назад у воду, що очищається. Внаслідок цього розрахунок флотаційних споруд ведуть за тривалістю перебування в них води, яке визначають дослідним шляхом.

4. Конструктивне оформлення флотаційного очищення води

На практиці застосовують дві схеми флотаційного очищення, показані на рис. 3.2. У першому випадку (рис. 3.2, а), для насичення повітрям використовують вихідну неочищену воду, а в другому (рис. 3.2, б) - воду, що пройшла очищення.



- 1, 7 – подача вихідної та відведення очищеної води; 2 – змішувач;
 3 – подача реагентів; 4 – камера утворення пластівців; 5 – розподільний пристрій; 6 – флотатор; 8 – подача водоповітряної суміші;
 9 – введення повітря, 10 – бак для розчинення повітря у воді

Рисунок 3.2 – Схеми флотаційного очищення води

Недоліком першої схеми є те, що при використанні для насичення повітрям неочищеної води можливе засмічення крупними домішками апаратури і розподільної системи. У другому випадку можливість засмічення апаратури зменшується, але необхідно збільшувати об'єм камери флотації на величину витрати води, необхідної для приготування водоповітряного розчину Друга схема, не дивлячись на деяке дорожчання, є надійнішою.

До складу флотаційних установок входять:

- флотаційні камери, суміщені з камерами утворення пластівців;
- вузли підготовки і розподілу водоповітряного розчину;
- пристрої для видалення і відведення піни.

Флотаційні камери можуть бути різноманітних форм (круглі або прямокутні в плані), конструкцій з горизонтальним і радіальним напрямом руху води.

Найширше використовують флотатори з горизонтальним рухом води. Вони можуть мати в плані квадратну і прямокутну форми. Довжина камери приймається в межах 3-9 м, ширина до 6 м, відношення ширини до довжини - в межах 2/3-1/3. Глибина шару води у флотаторі має бути 1,5-2,5 м.

Прямокутні флотатори найчастіше бувають витягнуті в плані по ходу руху води, проте на деяких установках для очищення природних і стічних вод флотатори витягнуті в плані в напрямі, перпендикулярному руху води. Останній вид флотаторів має деякі переваги: коротше шлях руху потоку води, простіше видалення піни з поверхні води. Але в цьому випадку виникають труднощі з рівномірним розподілом водоповітряного розчину в об'ємі оброблюваної води. Щоб добитися рівномірності розподілу, використовують колектор з великою кількістю відгалужень, на яких встановлюють регулювальні крани. Управління цими кранами проводять за допомогою штоків, виведених над поверхнею води в камері. Для поліпшення використання всього об'єму флотатора в деяких випадках встановлюють подовжні перегородки.

У вхідній частині прямокутної камери флотації встановлюють під кутом 60-70° до горизонталі у бік руху води перегородку, яка спрямовує струмені.

Швидкість введення оброблюваної води у флотатор не повинна перевищувати швидкості її виходу з камери утворення пластівців, тому швидкість руху оброблюваної води призначають 0,016-0,02 м/с.

Відведення освітленої води з флотатора повинне проводитися рівномірно з нижньої частини камери за допомогою підвісної стінки, що направляє потік до відведення води з апарату, або за допомогою відвідної системи з перфорованих труб. Швидкість руху води під підвісною стінкою або в отворах водозбірної системи приймають 0,9-1,2 м/с.

Час флотаційного освітлення води для флотатора з радіальним рухом води складає 10-12 хв. Для насичення води повітрям використовують 10% води, що пройшла очищення. Витрата повітря складає 0,6-0,75% від витрати води. У флотаторах круглої форми вузол збору і видалення піни простіший, проте системи для розподілу водоповітряного розчину і оброблюваної води складніші.

При будівництві нових очисних споруд перевагу слід віддавати флотаторам з горизонтальним рухом води прямокутної форми в плані, суміщеним з камерами утворення пластівців з метою запобігання руйнуванню пластівців, сформованих в процесі коагуляції суспензії у воді.

Піна утворюється на поверхні води в результаті спливання бульбашок повітря, що несуть на собі домішки, що видаляються з води. При флотації природних вод піна, що утворюється, має бути достатньо міцною і не допускати зворотного попадання забруднень у воду. Крім того, піна повинна мати певну рухливість при переміщенні її до скидних пристроїв. Стійкість і рухливість пі-

ни залежить від властивостей і кількості реагентів і забруднень, що вносяться до пінного шару. Стабілізації піни сприяє наявність у воді пластівців коагулянту, дрібних частинок суспензії і поверхнево-активних речовин.

При флотаційній обробці природних вод утворюються *плівково-структурні піни*, які містять велику кількість води, особливо в нижніх шарах. Це пов'язано з тим, що в пінному шарі проходять процеси флокуляції бульбашок і забруднень. При цьому утворюються крупні агрегати, які об'єднуються між собою, а вода, що знаходиться між ними, стікає вниз, зменшуючи тим самим вологість піни. З погляду можливості гідравлічного транспортування піни на подальшу обробку вологість її рекомендується приймати не менше 94%.

Видалення піни з флотатора проводять або короткочасним підйомом рівня води з відведенням її через підвісні лотки, розташовані рівномірно за площею камери, або за допомогою скребкових механізмів, що переміщують піну до збірних лотків. Втрати води при скиданні піни підйомом рівня води приймають 1-1,5% від витрати оброблюваної води. При видаленні піни скребковими механізмами швидкість руху скребків в прямокутних камерах приймають до 0,02 м/с, в круглих - окружну швидкість 0,015-0,02 м/с, при частоті обертання 6-10 с⁻¹. Днища лотків виконують з ухилом 0,025 у бік відведення піни. Верхні кромки лотків розташовують на одній загальній відмітці на 10-15 мм вище за рівень води у флотаторі.

У зарубіжній практиці найбільшого поширення набули скребкові транспортери, які застосовують для видалення дуже в'язкої піни. У флотаторах, що мають в плані круглу форму, застосовують скребки, що обертаються. На установках флотаційного освітлення використовують навіть лопатеві пінозбирачі, які встановлюють у зливної кромки пінозбірного жолоба. Крім того, застосовують окремі скребки, встановлені горизонтально в камері флотації на рухомих візках. При переміщенні візка по ходу руху води скребки видаляють піну, при зворотному ході візка скребки піднімаються над поверхнею води.

У установках *електрофлотації* оброблювана вода рухається в міжелектродному просторі, при цьому на поверхні електродів (нерозчинних або розчинних) утворюються бульбашки водню або кисню, які флотують домішки води. При застосуванні розчинних електродів паралельно з електрофлотацією йде процес електрокоагуляції, що підвищує ефект очищення води.

Контрольні питання

1. Що таке флотація?
2. Сфера застосування і особливості процесу флотації
3. Змочуваність частинок.
4. Опишіть апарати для розчинення газів в рідинах.
5. Яким чином досягається інтенсифікація процесу флотації?
6. Як впливають поверхнево-активні речовини на процес очищення води флотацією?
7. Якими способами можливе насичення води бульбашками?
8. Які умови необхідно дотримувати при диспергуванні повітря через пористі матеріали?

9. Як відбувається утворення бульбашок з пересиченого розчину газу?
10. Чи є можливим утворення бульбашок газу при хімічних реакціях?
11. Утворення бульбашок якого газу, використовуваних для флотації, відбувається при електролізі води?
12. Від яких чинників залежить вибір способу отримання бульбашок газу, а отже і механізму флотації?
13. За яким параметром ведуть розрахунок флотаційних споруд?
14. Які схеми флотаційного очищення застосовують на практиці?
15. Які елементи входять до складу флотаційних установок?
16. Назвіть основні характеристики вживаних камер-флотаторів.
17. Яким чином проводять видалення піни з флотатора?

Тема 4. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ОСВІТЛЕННЯ ВОДИ ФІЛЬТРУВАННЯМ

- 1. Основні типи і характеристики фільтрів і фільтрувальних перегородок**
- 2. Фільтруючі матеріали для зернистих фільтрів**
- 3. Основні закономірності процесу фільтрування через зернисті завантаження**
- 4. Підвищення брудомісткості зернистих фільтрів**

1. Основні типи і характеристики фільтрів і фільтрувальних перегородок

При русі води через сітки, тканини, пористі матеріали досягається витягання з неї завислих речовин. Процес здійснюється або на поверхні, або в глибині матеріалу, що фільтрує. Поверхнєве фільтрування відбувається при русі води через об'ємні елементи з пористих матеріалів значної товщини (патронні фільтри і фільтри з пористої кераміки); сітчасті або тканинні перегородки (фільтрування під тиском або під вакуумом, мікрофільтрування); жорсткі проникні каркаси із заздалегідь нанесеним фільтруючим шаром (навивні фільтри трубчатої, рамної або барабанної конструкції).

Залежно від властивостей застосовуваних фільтруючих основ і витягуваних з води домішок процес фільтрування складається з наступних трьох явищ: відкладення, фіксації і відриву.

Механізм відкладення буває двох видів: механічне затримання витягуваних домішок і відкладення завислих частинок в порах.

При механічному проціджуванні з води витягують всі частинки, що перевищують розміри пір фільтруючої основи або пір, які формуються затриманими частинками, які самі утворюють фільтруючий шар. При цьому чим менше за розміри пор фільтруючої основи, тим більш високим буде ефект, що досягається.

Процес поверхневого фільтрування підкоряється закону Дарсі, згідно яким втрати натиску P пропорційні швидкості фільтрування v з коефіцієнтом пропорційності k , залежним від динамічної в'язкості η і опору середовища R :

$$v = \frac{P}{\eta \cdot R} = k \cdot P. \quad (4.1)$$

Відповідно до закону Дарсі опір середовища є сумою двох величин: опору осаду R_{oc} і початкового опору фільтруючої основи R_{ϕ} :

$$R = R_{oc} + R_{\phi}. \quad (4.2)$$

Опір осаду можна виразити як

$$R_{oc} = r \cdot M / A = \frac{r \cdot W \cdot V}{A}, \quad (4.3)$$

де r - питомий опір осаду фільтруванню при тиску P ;

M - загальна маса осаду, що відклався;

W - маса осаду на одиницю об'єму фільтрату;

V - об'єм фільтрату за час T ;

A - площа поверхні фільтру.

Підставляючи (4.2) і (4.3) в (4.1) і, перетворюючи його, отримаємо

$$V = \frac{1}{A} \cdot \frac{dV}{dT} = \frac{P}{\eta \cdot \left(\frac{r \cdot W \cdot V}{A} + R_{\phi} \right)}. \quad (4.4)$$

Інтегрування виразу (3.4) приводить до рівняння вигляду

$$T = a \cdot V^2 + b.$$

Графічно це рівняння виражається прямою лінією, де

$$a = \frac{(r \cdot \eta \cdot W)}{(2 \cdot P \cdot A^2)} - \text{тангенс кута нахилу до осі абсцис, а } b = \frac{(\eta \cdot R_{\phi})}{(P \cdot A)} -$$

відрізок, що відсікається прямою на осі ординат.

Слід зазначити, що подібне інтегрування коректно тільки для нестискуваних осадів, тобто коли r залишається постійним.

Насправді із зростанням тиску коефіцієнт фільтрованості або питомий опір r збільшується згідно виразу

$$r = r_0 + r' \cdot P^s, \quad (4.5)$$

де r_0 і r' - межі питомого опору при нульовому і атмосферному тиску;

s - коефіцієнт стисливості осаду.

Фільтрування через пористу основу може супроводжуватися відкладеннями затриманих домішок на її поверхні або усередині неї. Тип фільтрування визначається критерієм

$$\varepsilon = \frac{18 \cdot P}{d^2 \cdot (S - e) \cdot R_{\phi}}, \quad (4.6)$$

де P - втрати натиску в фільтруючій основі опором R_{ϕ} ;

d - середній діаметр затриманих частинок.

Якщо $\varepsilon < 100$ - фільтрування буде поверхневим (плівковим), якщо $\varepsilon > 1000$ - фільтрування об'ємне, а при $\varepsilon = 100-1000$ - фільтрування змішане і поверхнєве, і в об'єм.

Відкладення завислих речовин в порах фільтруючої основи (об'ємне фільтрування) відбувається, якщо їх розмір менше розміру пір і траєкторія руху частинок приводить до їх контакту з поверхнею порових каналів. Цьому сприяють: дифузія за рахунок броунівського руху; пряме зіткнення; інерція частинок; прилипання за рахунок Ван-дер-Ваальсових сил; осадження під дією гравітаційних сил; обертальний рух під дією гідродинамічних сил. Фіксація частинок домішок води на поверхні та в порах фільтруючого матеріалу обумовлено малими швидкостями руху рідини, силами когезії і адсорбції.

При витяганні з води домішок води фільтруванням відбувається зменшення порового простору фільтруючого матеріалу внаслідок осадження частинок. Це спричиняє за собою збільшення швидкості потоку і зміну його режиму від ламінарного до турбулентного. В цьому випадку затримані частинки домішок частково відриватимуться і переміщатимуться потоком глибше в пори фільтруючого матеріалу і навіть будуть виноситися з фільтратом.

Вибір поверхневого або об'ємного фільтрування обумовлений необхідною якістю фільтрату, властивостями води і її забруднень, а також економічними міркуваннями. Той або інший вид фільтрування зв'язаний з певними капітальними і експлуатаційними витратами, які, у свою чергу визначаються попередньою обробкою води, способами промивки апаратів, ступенем автоматизації процесу і способів контролю за ним.

Поверхнєве фільтрування може здійснюватися на тонких сітчастих перегородках, на об'ємних пористих елементах з твердих матеріалів або на жорстких каркасах із заздалегідь нанесеним фільтруючим шаром.

Фільтрування через сітчасті перегородки здійснюють на відкритих або напірних апаратах (фільтрах). При цьому розрізняють три види фільтрування: макрофільтрування – при якому витягують з води частинки крупністю більше 150 мкм, мікрофільтрування – витягують частинки розміром 1-150 мкм, і ультрафільтрування – витягують частинки розміром 0,004-0,4 мкм.

Шляхом макрофільтрування (макропроціджування) через металеві перфоровані пластини або металеву дротяну сітку з розміром отворів більше 0,3 мм (барабанні сітки) витягують грубодисперсні домішки, плаваючі домішки, комахи, трави, водорості, гілки і тому подібне, що мають розміри від 0,2 до декількох міліметрів. Макрофільтрування здійснюють на макроситах, що обертаються, і ситах з укріпленням скребком, що працюють з низькими втратами натиску, і на нерухомих або таких, що обертаються, ситах, що самоочищаються, і механічних фільтрах, працюють під тиском. Макросита, що обертаються, вживані в процесі підготовки питної води і води для зрошування, є або барабанами, що горизонтально розташовуються, або ситами, що обертаються, з безперервної сітки. Їх подача варіюється від декількох літрів до кубічних метрів в секунду.

2. Фільтруючі матеріали для зернистих фільтрів

Фільтруюче завантаження є основним робочим елементом фільтрувальних споруд, тому правильний вибір його параметрів має першорядне значення для їх нормальної роботи. При виборі фільтруючого матеріалу основоположними є його вартість, можливість отримання в районі будівництва даного фільтрувального комплексу і дотримання певних технічних вимог, до яких належать: належний фракційний склад завантаження; певний ступінь однорідності розмірів її зерен; механічна міцність; хімічна стійкість матеріалів по відношенню до фільтрованої води.

Ступінь однорідності розмірів зерен фільтруючого завантаження і його фракційний склад істотно впливають на роботу фільтру. Використання крупнішого фільтруючого матеріалу, ніж це передбачено, спричиняє за собою зниження якості фільтрату. Використання дрібнішого фільтруючого матеріалу викликає зменшення фільтроциклу, перевитрату промивної води і дорожчання експлуатаційної вартості очищення води. Використання фільтруючих матеріалів з великим ступенем неоднорідності по величині зерен, що перевищує допустимі межі, погіршує умови їх промивки, оскільки винесення верхніх дрібних фракцій почнеться раніше, ніж прийде в рух основна маса зерен завантаження. Це викликає необхідність зниження інтенсивності промивки, щоб припинити винесення дрібних фракцій. При цьому значна частина фільтруючого шару буде промита недостатньо. Окрім погіршення умов промивки завантаження, застосування вельми неоднорідного за крупністю фільтруючого матеріалу викликає погіршення умов фільтрування із-за утворення поверхневої фільтруючої плівки.

Однорідність і крупність фільтруючого матеріалу визначають ситовим аналізом шляхом просіювання навішування матеріалу через ряд каліброваних сит. Калібр сита визначається діаметром кулі, рівновеликої за об'ємом найбільш крупним зернам фільтруючого матеріалу, що проходять ще через дане сито. Для визначення зернового складу і однорідності з даної партії фільтруючого матеріалу відбирають середню пробу в кількості 300 г і висушують її до постійної маси при температурі 105°C. З цієї кількості висушеного матеріалу беруть навішування 200 г (зважену з точністю до 0,01 г) і розсіюють на наборі каліброваних сит. Залишки на ситах зважують і записують за формою, приведеною в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Калібр сита, мм	Залишилось на ситі		Пройшло через сито	
	г	%	г	%
0,25				
0,41				
...				
1,48				

За даними таблиці 4.1 будують графік ситового аналізу фільтруючого матеріалу (рис. 4.1), за яким можна визначити основні показники фільтруючого завантаження: еквівалентний діаметр зерен, який має важливе значення при ро-

зрахунку фільтруючого завантаження; параметри, що визначають коефіцієнт неоднорідності фільтруючого завантаження, а саме: 10%-ний калібр зерен матеріалу, рівний такому калібру сита, через який пройшло 10% (по масі) матеріалу, що просівався, і 80%-ний калібр, рівний такому калібру сита, через який пройшло при просіюванні 80% зерен (по масі).

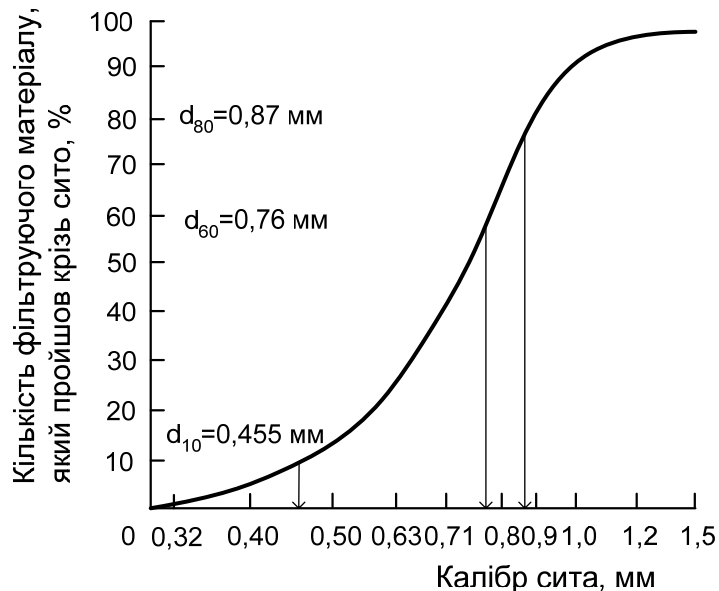


Рисунок 4.1 – Графік гранулометричного складу піску

Еквівалентний діаметр зерен визначають за формулою

$$d_{\text{э}} = \frac{100}{\sum \frac{p_i}{d_k}}, \quad (4.7)$$

де p_i - процентний вміст (по масі) фракцій з середнім діаметром зерен d_k тобто кількість зерен, що просіваються, %, які залишилися на ситі калібром d_k .

Коефіцієнт неоднорідності фільтруючого завантаження визначають як відношення 80%-го калібру матеріалу до його 10%-го калібру

$$k_H = \frac{d_{80}}{d_{10}}. \quad (4.8)$$

Важливим показником якості фільтруючого матеріалу є його механічна міцність. При стиранні і подрібненні матеріалу відбувається підвищення гідравлічного опору верхнього шару фільтруючого завантаження через забивання дрібницею і винесення подрібнених зерен з промивною водою, тобто безповоротна втрата фільтруючого матеріалу. Механічну міцність фільтруючих матеріалів оцінюють двома показниками: стираністю (тобто відсотком зносу матеріалу внаслідок тертя зерен один об одного під час промивок - до 0,5) і подрібнюваністю (відсотком зносу внаслідок розтріскування зерен - до 4,0).

Важливою вимогою, що пред'являється до якості фільтруючих матеріалів, є їх хімічна стійкість по відношенню до фільтрованої води, тобто щоб вона не збагачувалася речовинами, шкідливими для здоров'я людей (у питних водопро-

водах) або для технології того виробництва, де вона використовується. Фільтруючий матеріал вважається за хімічно стійкий, якщо він дає приріст розчиненого залишку не більше 20 мг/л, окисності - 10 мгО₂/л і кремнекислоти - 10 мг/л.

Найважливішими характеристиками фільтруючих матеріалів є міжзернова пористість засипки, форма зерен і щільність. Зерна незграбної форми, що мають шорстку поверхню, характеризуються підвищеним ефектом адсорбції домішок, а велика пористість засипки забезпечує менший гідравлічний опір фільтруючого завантаження.

Щільність зерен фільтруючого матеріалу визначає необхідну інтенсивність промивки фільтруючого завантаження, а також визначає технологічний режим роботи контактних освітлювачів. Форму зерен завантаження оцінюють *коефіцієнтом форми*, що є відношенням поверхні зерна до поверхні рівновеликої за об'ємом кулі. Коефіцієнт форми зерен реальних завантажень завжди більше одиниці.

Окрім вищевикладених технічних вимог фільтруючі матеріали, використовувані в господарсько-питному водопостачанні, проходять санітарно-гігієнічну оцінку на мікроелементи, перехідні з матеріалу у воду (берилій, молибден, миш'як, алюміній, хром, кобальт, свинець, срібло, марганець, мідь, цинк, залізо, стронцій).

Найбільш поширеним фільтруючим матеріалом, є кварцовий пісок - річковий або кар'єрний. Кварцовий пісок при невеликому вмісті домішок вапняку відповідає всім вище переліченим вимогам, що пред'являються до фільтруючих матеріалів.

Разом з піском застосовують антрацит, керамзит, горілі породи, шунгізит, вулканічні і доменні шлаки, гранодіорит, пінополістирол та ін.

Зерна роздробленого антрациту мають меншу щільність, ніж кварцовий пісок, і тому його зазвичай використовують як верхній шар завантаження двохшарових фільтрів.

Керамзит є гранульованим пористим матеріалом, що отримують випаленням глинистої сировини в спеціальних печах. Необхідні для завантаження водоочисних фільтрів фракції керамзиту можуть бути отримані або відсівом із загальної маси неоднорідного керамзиту, або дробленням крупних гранул з подальшим відсівом потрібних фракцій. Зерна роздробленого керамзиту мають розвиненішу поверхню і відповідно кращі технологічні властивості порівняно з окатаними зернами нероздробленого керамзиту.

Горілі породи є вугленосними породами, що метаморфізують, піддані випаленню при підземних пожежах. Необхідні фракції цього матеріалу отримують його дробленням з подальшим сортуванням.

Вулканічні шлаки - матеріали, скупчення газів, що утворилися в рідкій остигаючій лаві. У Закавказзі вулканічні шлаки залягають як у вигляді сипких матеріалів, так і у вигляді суміші щебеню і піску. При цьому властивості вулканічних шлаків різних родовищ дуже різні.

Шунгізит отримують шляхом випалення природного маловугленосного матеріалу - шунгіту - який за своїми властивостями близький до роздробленого керамзиту.

Як фільтруючий матеріал можуть бути використані також відходи промислових виробництв, доменні шлаки і шлаки мідно-нікелевого виробництва. Перевагою шлаків є те, що вони зазвичай мають фракційний склад, близький до того, який потрібний для завантаження фільтрувальних апаратів.

Як фільтруючий матеріал на фільтрах з плаваючим завантаженням використовують пінополістирол. Цей зернистий матеріал отримують спученням в результаті теплової обробки вихідного матеріалу – бісеру полістиролу, що випускається хімічною промисловістю. При спінюванні отримують плаваючі у воді зерна, що мають щільність від 100 до 200 кг/м³.

Вказані фільтруючі матеріали не охоплюють всього різноманіття місцевих фільтруючих матеріалів, запропонованих останніми роками.

Знаходять застосування активні фільтруючі матеріали, які завдяки своїм властивостям можуть витягувати з води не тільки завислі і колоїдні домішки, але й істинно розчинені забруднення. Так, для стабілізаційної обробки води застосовують мармурову крихту і магномасу. Застосовують природний іонообмінний матеріал кліноптилоліт для видалення з води розчинених сполук фтору і азоту. Проте, доступність і дешевизна цього матеріалу дозволяють все більш широко застосовувати його як завантаження фільтрувальних апаратів.

Підтримуючі шари сприяють більш рівномірному розподілу промивної води за площею фільтру і підтримують фільтруюче завантаження. Як підтримуючі шари застосовують гравій або щебінь вивержених порід; домішка зерен вапняку в них допускається не більше 15%, а домішка зерен крейди недопустима.

3. Основні закономірності процесу фільтрування через зернисті завантаження

З відомих теорій процесу очищення води фільтруванням найбільше визнання отримала теорія Д. М. Мінца, яка експериментально підтверджена і впроваджена. На основі цієї теорії розроблена методика технологічного аналізу процесу фільтрування, що дозволяє визначати параметри процесу і використовувати їх для оптимізації режиму роботи фільтрувальних споруд.

Згідно теорії Д. М. Мінца, при русі води, що містить завислі частинки, через зернисте завантаження фільтрувальних апаратів останні затримуються завантаженням і вода освітлюється. Одночасно в товщі завантаження накопичуються забруднення, внаслідок чого зменшується вільний об'єм пір, збільшується гідравлічний опір завантаження.

Зростання гідравлічного опору приводить до зростання втрати натиску в завантаженні.

Витягання домішок з води і їх закріплення на зернах фільтруючого завантаження відбувається під дією сил адгезії.

Осад, що накопичується в завантаженні із затриманих домішок, має дуже неміцну структуру. Під впливом гідродинамічних сил потоку ця структура руйнується і деяка частина раніше прилиплих частинок відривається від зерен завантаження у вигляді дрібних пластівців і переноситься в подальші шари завантаження (суфозія), де знов затримується в порових каналах.

Отже, освітлення води в зернистому завантаженні слід розглядати як сумарний результат двох протилежних процесів: процесу адгезії і процесу суфозиї. Освітлення води в кожному елементарному шарі завантаження відбувається до тих пір, поки інтенсивність прилипання частинок перевищує інтенсивність їх відриву. У міру накопичення осаду інтенсивність відриву частинок збільшується. Кінетика прилипання і відриву частинок визначає хід процесу освітлення води по товщині шару фільтруючого завантаження, і в часі (рис. 4.2), де показані криві зміни концентрації суспензії у воді по висоті завантаження). Кожна крива відноситься до певного моменту часу. Крива 1 характерна для початкового періоду процесу після того, як перші порції фільтрованої води пройдуть через шар завантаження, а крива 4 - граничному насиченню завантаження осадом. Крива 1 показує, як змінюється концентрація суспензії у воді по висоті завантаження тільки під дією сил прилипання.

У міру накопичення осаду в завантаженні явище відриву раніше прилип-
 лих частинок починає виявлятися все більш помітно. Характер кривих зміню-
 ється (рис. 4.2, криві 2, 3, 4). Вони показують, що роль шарів завантаження, ро-
 зташованих поблизу від поверхні, в освітленні води зменшується. Після трива-
 лої роботи фільтру насичення цих шарів осадом стає граничним і вони перес-
 тають освітлювати воду. На графіці (рис. 4.2, крива 4) відмічена товщина ділян-
 ки завантаження $X_{\text{нас}}$, яке знаходиться в стані граничного насичення до цього
 часу роботи апарату. У міру насичення верхніх шарів завантаження зростає
 роль нижче розташованих, а товщина завантаження, необхідна для витягання з
 води суспензії, збільшується. Потім настає такий момент, коли вся товщина
 завантаження недостатня для забезпечення необхідного ступеня освітлення во-
 ди і концентрація суспензії на виході із завантаження починає зростати (рис.
 4.2, крива 4).

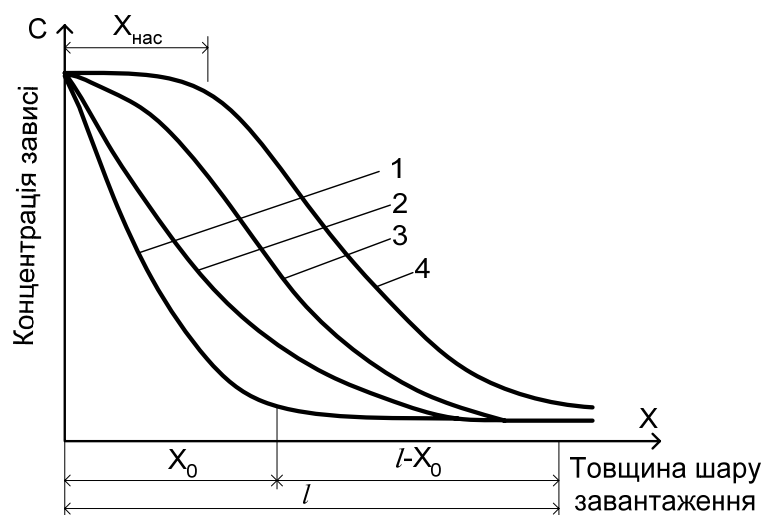


Рисунок 4.2 – Кінетика освітлення води фільтруванням через зернисте Завантаження

Час, протягом якого завантаження здатне освітлювати воду до необхідного ступеня, називається **часом захисної дії завантаження**. До досягнення цього часу на виході із завантаження отримують воду належної якості. Після закінчен-
 ня часу захисної дії якість фільтрату починає швидко погіршуватися (рис. 4.3) .

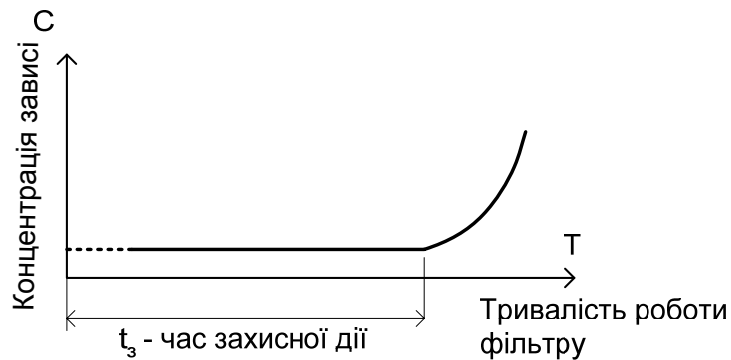


Рисунок 4.3 – Кінетика освітлення води у часі

Одним з основних завдань вивчення закономірностей процесу освітлення води фільтруванням є знаходження часу захисної дії завантаження.

Виділимо в моделі фільтру елементарний шар завантаження товщиною Δx на відстані X від її поверхні (рис. 4.4). До верхнього перетину шару площею, рівній одиниці, підходить вода з масовою концентрацією частинок C_1 , а через нижній перетин вона виходить з шару з концентрацією C_2 . Зменшення концентрації частинок в елементарному шарі складає

$$\Delta C = -(C_2 - C_1) = \frac{\partial C}{\partial x} \Delta x. \quad (4.9)$$

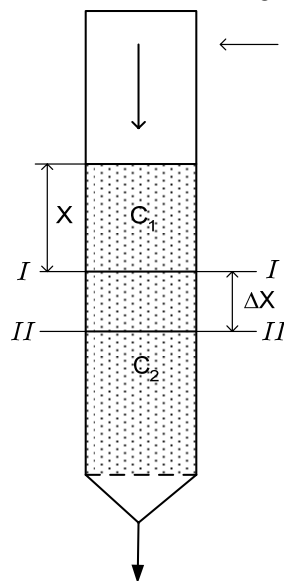


Рисунок 4.4 – Фільтрувальна колона

Похідна $\frac{\partial C}{\partial x}$ є градієнтом концентрації, тобто зміною її на одиницю товщини шару. Градієнт концентрації виражений приватною похідною, оскільки концентрація частинок в кожному перетині залежить від двох змінних: x - відстані від поверхні шару і t - тривалості фільтрування. Знак мінус в рівнянні (4.9) указує на зменшення концентрації із збільшенням відстані x від поверхні шару.

Ефект освітлення води розглядаємо як результат двох протилежних явищ - вилучення частинок з води внаслідок їх прилипання до зерен завантаження і відриву раніше прилиплих частинок під впливом гідродинамічної дії потоку.

Тоді зниження концентрації частинок на ділянці Δx може бути виражене рівнянням

$$\Delta C = \Delta C_1 - \Delta C_2, \quad (4.10)$$

де ΔC_1 - зменшення концентрації частинок за рахунок їх прилипання;

ΔC_2 - збільшення концентрації за рахунок відриву частинок.

Зниження концентрації частинок за рахунок їх прилипання може бути прийняте пропорційним середній концентрації частинок в об'ємі виділеного шару C і воно пропорційне товщині шару

$$\Delta C_1 = b \cdot C \cdot \Delta x, \quad (4.11)$$

де b - параметр фільтрування, що визначає інтенсивність прилипання частинок і залежить від умов фільтрування.

Зростання концентрації за рахунок відриву раніше прилиплих частинок може бути прийнятий пропорційно кількості осаду, що накопився до даного моменту часу $\rho \cdot \Delta x$. Крім того, зворотно пропорційний кількості води, що проходить через шар за одиницю часу:

$$\Delta C_2 = a \cdot \rho \cdot \Delta x / V, \quad (4.12)$$

де ρ - щільність насичення завантаження осадом, тобто масова кількість осаду, що накопилася до даного моменту часу в одиниці об'єму елементарного шару завантаження;

a - параметр фільтрування, що визначає інтенсивність відриву частинок і залежний від умов фільтрування;

V - швидкість фільтрування.

Підставивши значення, ΔC , ΔC_1 і ΔC_2 в рівняння (4.10), отримаємо

$$-\frac{\partial C}{\partial x} = b \cdot C - \frac{a \cdot \rho}{V}. \quad (4.13)$$

Це рівняння є основним, що відображає специфіку процесу фільтрування суспензій через зернисте завантаження.

У рівняння (4.13) входять дві залежні змінні величини C і ρ , тому одного цього рівняння недостатньо для опису процесу.

Другим, доповнюючим його рівнянням є рівняння балансу речовини. Через поперечний перетин виділеного шару з одиничною площею за одиницю часу проходить об'єм води, рівний швидкості фільтрування. Отже, масова кількість речовини затримуваної шаром, дорівнює

$$\Delta Q = V \cdot \Delta C = -V \frac{\partial C}{\partial x} \cdot \Delta x. \quad (4.14)$$

Витягувані шаром з води частинки утворюють осад на зернах шару, що накопичується в ході процесу. Кількість відкладень в шарі завтовшки Δx складає $\rho \cdot \Delta x$, а швидкість накопичення відкладення в шарі або кількість речовини, що накопичується в ньому за одиницю часу t , рівна

$$\Delta Q = \frac{\partial \rho}{\partial t} \Delta x. \quad (4.15)$$

Прирівнюючи вирази (4.14) і (4.15), отримаємо

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -V \frac{\partial C}{\partial x}. \quad (4.16)$$

Диференціальне рівняння (4.16) є *рівнянням балансу речовини*. Воно показує, що кількість речовини, що витягує шар Δx з води за одиницю часу, дорівнює кількості речовини, що накопичилася в цьому шарі, за той же проміжок часу.

Диференціюючи рівняння (4.13) за часом і враховуючи рівняння балансу (4.16), отримаємо

$$\frac{\partial^2 C}{\partial x \partial t} + a \frac{\partial C}{\partial x} + b \frac{\partial C}{\partial t} = 0. \quad (4.17)$$

Це рівняння в диференціальній формі описує кінетику процесу освітлення при фільтруванні суспензій. Аналогічно рівнянню (4.17) отримаємо диференціальне рівняння для щільності насичення

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial x \partial t} + a \frac{\partial \rho}{\partial x} + b \frac{\partial \rho}{\partial t} = 0, \quad (4.18)$$

що описує в диференціальній формі процес зміни щільності насичення фільтруючого завантаження осадам по його висоті з часом.

Вирази (4.17) і (4.18) інтегруються, але рішення виходить у вигляді нескінченного ряду і його важко використовувати для практичних розрахунків, які спрощуються, якщо скористатися критеріями подібності для процесу освітлення, отримуваними з аналізу диференціального рівняння (4.17).

Осад, що утворюється в зернистому завантаженні при фільтруванні води, змінює поперечний перетин і форму порових каналів, тобто геометричну структуру пористого середовища. З теорії фільтрування однорідних рідин відомо, що геометрична структура пористого середовища робить істотний вплив на її гідравлічний опір. Тому при накопиченні осаду гідравлічний опір зернистого шару змінюється і втрати натиску в ньому ростуть. Для встановлення основних закономірностей приросту втрати натиску необхідний облік характеру зміни геометричної структури зернистого шару при накопиченні в ньому осаду.

Геометричну структуру зернистого шару характеризують його пористість і сумарною поверхнею стінок порових каналів в одиниці об'єму шару. Ці величини входять у вираз для гідравлічного ухилу. Вони змінюються при накопиченні осаду в шарі.

У міру замулювання завантаження її пористість зменшується. Що ж до характеристики поверхні порових каналів, омиваної потоком, то тут спостерігаються дві протилежні тенденції. З одного боку, зерна фільтруючого шару поступово обростають адсорбованими частинками суспензії і укрупнюються в об'ємі, що приводить до збільшення поверхні, омиваної потоком. З іншого боку, відкладення на кожному зерні, розростаючись, з'єднуються між собою. На окремих ділянках порового простору, в яких раніше відбувався рух води, утворюється «мертва зона», де рух води відсутній. Це приводить до зменшення поверхні, омиваної потоком рідини. В середньому відношення може бути прийняте рівним одиниці.

Приріст втрати натиску дорівнює різниці між втратою натиску в замуленому завантаженні і початковою втратою в чистому завантаженні. Втрата натиску в будь-якому фільтручному шарі та її приріст залежить від товщини шару. Проте, при достатньо великій товщині шару приріст втрати натиску визначатиметься тільки розподілом осаду по товщині шару в часі. Такий шар працює в автотельній області.

У реальних фільтрах ми маємо справу з неоднорідними завантаженнями, фракції яких хоча і перемішані одна з одною, але так, що середній діаметр зерен кожного горизонтального шару поступово збільшується від шару до шару в напрямі від поверхні завантаження до її основи в результаті гідравлічного сортування зерен при промивці у висхідному потоці води. Втрата натиску зростає в основному по-перше по напрямі руху води шарах завантаження.

Процес обробки води фільтруванням через зернисте завантаження описується двома основними рівняннями, що визначають час захисної дії завантаження t_3 і час, протягом якого досягається гранична втрата натиску t_H . Ці рівняння відносяться до автотельної області роботи фільтрів, в якій зміна швидкості фільтрування, товщини шару завантаження і розміру зерен не впливають або впливають трохи на концентрацію суспензії у фільтраті. Співвідношення між тривалістю захисної дії завантаження і часу, протягом якого досягається гранична втрата натиску, можуть бути різні. Коли $t_3 > t_H$ фільтр вимикають на промивку у зв'язку з тим, що подальший приріст втрати натиску неможливий, оскільки існуючий натиск, обумовлений розташуванням споруд, витрачається на подолання опору завантаження. Коли $t_3 < t_H$, фільтр вимикають на промивку у зв'язку з погіршенням якості фільтрату, а коли $t_3 = t_H$, то моменти досягнення граничної втрати натиску і початку погіршення якості фільтрату збігаються.

З техніко-економічної точки зору якнайкращим співвідношенням є $t_3 = t_H$. Так, умова $t_3 > t_H$ означає, що затримуюча здатність завантаження використовується не повністю, оскільки фільтр вимикають на промивку (при граничній втраті натиску), хоча він міг би ще в перебіг деякого часу працювати, видаючи воду необхідної якості. При $t_3 < t_H$ не повністю використовується натиск, оскільки фільтр вимикають на промивку (внаслідок погіршення якості фільтрату) в мить, коли втрата натиску в завантаженні не досягла свого максимуму.

Шляхом зміни товщини шару або еквівалентного діаметру зерен завантаження при одночасному збільшенні швидкості фільтрування завжди можна зменшити t_3 , якщо $t_3 > t_H$, або t_H , якщо $t_3 < t_H$, і добитися, таким чином, рівності $t_3 = t_H$, при якій забезпечується максимальна продуктивність фільтрувального апарату. Проте з погляду санітарної надійності доцільно набувати значення $t_3/t_H > 1$, оскільки при цьому протягом всього фільтроциклу гарантується висока якість фільтрату, підвищується ступінь санітарної надійності

споруд. Чим більше відношення t_3/t_H , тим вище ступінь санітарної надійності фільтрів, але тим вони дорожче в будівництві і експлуатації, оскільки із збільшенням цього відношення зростає невживаний прихований резерв продуктивності фільтрів. Тому основна ідея розрахунку фільтруючих завантажень полягає в тому, що виходитимуть з певного, заздалегідь заданого відношення тривалості захисної дії завантаження до часу, протягом якого досягається втрата натиску ($t_3/t_H = 1,2-1,3$), що забезпечує разом з тим достатню санітарну надійність і економічність роботи фільтрів. Режим роботи фільтрувального апарату, при якому забезпечується вказане співвідношення, може бути названий оптимальним.

4. Підвищення брудомісткості зернистих фільтрів

Питомий опір фільтручого завантаження – поняття, яке суміщає обидві сторони процесу фільтрування, – вилучення домішок і замулювання завантаження,

$$S = \Delta A / M, \quad (4.19)$$

де ΔA - приріст гідравлічного опору зернистого шару

M - маса осаду, що накопичився в порах завантаження.

$$M = G \cdot W_3, \quad (4.20)$$

де G - брудомісткість фільтручого завантаження;

W_3 - об'єм фільтручого завантаження.

Питомий опір характеризує ефективність роботи фільтрів: чим нижче S , тим більше забруднень здатний затримати фільтр при однаковому прирості втрат натиску, тим менше питома витрата промивної води. Таким чином, мінімізацією S можна добитися поліпшення роботи фільтру.

Перший принцип підвищення брудомісткості фільтрів - фільтрування у напрямі убування крупності зерен. При цьому осад не накопичується переважно в перших шарах з дрібними порами, а проникає углиб завантаження. У вилученні забруднень беруть участь середні і нижні шари - брудомісткість завантаження підвищується.

При звичайному низхідному фільтруванні з однотипним фільтруючим матеріалом це недосяжно, оскільки при першій же промивці шари перемістяться і крупні зерна опиняться внизу, а дрібні - вгорі.

Фільтрування у напрямі убування крупності зерен досягається наступними технічними прийомами:

1) багатошарове фільтрування, при якому завантаження влаштовується з двох і більше (до 8) фільтруючих матеріалів різної щільності, що убуває в напрямі від низу до верху, і різної крупності, що убуває в напрямі зверху вниз, а потік, що фільтрується, - низхідний. При цьому різномірні шари не повинні перемішуватися при промивці.

При невиконанні умови на межі суміжних шарів утворюється область з дуже дрібними порами, що створює великий гідравлічний опір.

На практиці застосовують дво- і тришарові фільтри.

2) висхідне фільтрування, при якому розподіл шарів по великій зерен традиційний, але вода фільтрується від низу до верху по напрямку убування крупності зерен. Недоліком таких фільтрів є небезпека зважування завантаження в робочому режимі, тому швидкість фільтрування для піщаних фільтрів обмежується величиною 5 м/год.

3) багатоступінчате фільтрування, при якому шари різної крупності завантажені кожен в свій корпус, причому на I ступені крупність максимальна, на останній - мінімальна.

4) збільшення крупності зерен завантаження з одночасним збільшенням товщини фільтруючого шару. Збільшенням крупності зерен зменшується гідравлічний опір завантаження, а збільшення товщини зберігає захисна дія фільтру.

Другий принцип збільшення брудомісткості фільтрів полягає в збільшенні щільності і міцності осаду в порах завантаження. Тим самим ми збільшимо масу забруднень у фільтрі М і згідно формулі (4.19) зменшимо питомий опір.

Ущільнення і зміцнення осаду можна досягти наступними прийомами:

1) обробка води коагулянтном безпосередньо перед завантаженням. Цей спосіб застосовується при фільтруванні коагульованих малоконцентрованих суспензій. У звичайному режимі над завантаженням утворюються рихлі об'ємні пластівці, які швидко заповнюють пори фільтру, легко руйнуються гідродинамічними силами. При впусканні коагулянту у воду безпосередньо перед завантаженням пластівці не встигають утворитися, дія коагулянту полягає тільки в астабілізації завислих частинок. У такому режимі в порах утворюється щільний осад, що займає мало місця.

2) обробка води катіонними флокулянтами. На відміну від коагулянтів вони не утворюють рихлих великих пластівців, осад в порах фільтруючого середовища буде щільним.

3) обробка води коагулянтами спільно з флокулянтами. При цьому полімерні молекули-нитки флокулянта утворюють в структурі порового осаду своєрідну арматуру, що зміцнює його. Оскільки зрив забруднень гідродинамічними силами важкий, то збільшується опір завантаження і збільшуються втрати натиску у фільтрі.

4) Переривиста коагуляція. При цьому в завантаження поступає менше коагулянту, зменшується об'єм осаду, що накопичується. Попутно досягається економія коагулянту; в ті моменти, коли він не подається, використовується адгезійна здатність гідроксидів, що раніше знаходилися в порах.

Найщільніший осад в порах утворюється при безреагентному фільтруванні. Це можливо при частковому неглибокому очищенні води від завислих речовин або при нестабільних частинках домішок, здібних до мимовільної коагуляції.

Третій напрям збільшення брудомісткості фільтрів - застосування фільтруючих матеріалів з високою пористістю і розвиненою питомою поверхнею (керамзит, вулканічні туфи, шлаки і тому подібне).

Контрольні питання

1. Опишіть механізм видалення домішок фільтруванням?
2. Чим відрізняються поверхневе та об'ємне фільтрування?
3. Які параметри впливають на вибір фільтруючого матеріалу?
4. Як і з якою метою проводять ситовий аналіз фільтруючого матеріалу?
5. Як визначають еквівалентний діаметр зерен фільтруючого матеріалу?
6. Який фільтруючий матеріал є найбільш поширеним?
7. Назвіть застосовувані фільтруючі матеріали?
8. Яка з існуючих теорій процесу очищення води фільтруванням набула найбільше визнання?
9. За допомогою яких сил відбувається витягання домішок з води і їх закріплення на зернах завантаження?
10. Яке значення має час захисної дії завантаження?
11. Яке значення має час досягання граничної втрати напору?
12. На що впливає різне співвідношення між часом захисної дії завантаження та часом досягання граничної втрати напору?
13. Що таке «фільтроцикл»?
14. Що характеризує питомий опір завантаження?
15. Назвіть принципи підвищення трудомісткості фільтрів.
16. Як здійснюють фільтрування у напрямі убування крупності зерен завантаження?
17. Як можна досягти ущільнення і зміцнення осаду в порах завантаження?

Тема 5. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ВИДАЛЕННЯ З ВОДИ ТОНКОДИСПЕРСНИХ ЗАВИСЛИХ РЕЧОВИН І КОЛОЇДІВ МЕТОДАМИ АГРЕГАЦІЇ ДОМІШОК

1. Основні властивості та характеристики колоїдів. Електрокінетичні явища і стійкість гідрофобних систем
2. Фізико-хімічні основи теорії процесу коагуляції колоїдів. Види коагулянтів
3. Фізико-хімічні основи теорії процесу флокуляції колоїдів. Види флокулянтів
4. Інтенсифікація процесу коагуляції і флокуляції

1. Основні властивості та характеристики колоїдів. Електрокінетичні явища і стійкість гідрофобних систем

Природні й стічні води, що містять дрібнодисперсні часточки розміром від 10^{-9} до 10^{-4} м, утворюють колоїднодисперсну систему. Зокрема, домішки, які зумовлюють каламутність і кольоровість води, різняться надзвичайно малими розмірами, внаслідок чого їх осадження відбувається досить повільно.

Для очищення природних і стічних вод, що утворюють колоїднодисперсну систему, треба провести розділення рідкої й твердої фаз з метою виділення завислих речовин. При цьому внаслідок малого розміру часточок дисперсної фази, а також високої агрегативної та седиментаційної стійкості системи вини-

кають певні ускладнення. Інтенсифікувати процес розділення, тобто порушити агрегативну стійкість колоїднодисперсної системи, можна за рахунок укрупнення часточок в агрегати під дією коагулянтів, флокулянтів та їхніх сумішей.

Низькомолекулярні неорганічні або органічні електроліти, що спричинюють агрегацію часточок, називають *коагуляторами*. Як коагулятори можна використовувати коагулянти і флокулянти. *Коагулянти* - солі, що гідролізують, наприклад сульфати або галогеніди багатозарядних катіонів, переважно алюмінію і заліза, рідше титану та інших металів. *Флокулянти* - неорганічні та органічні високомолекулярні сполуки, що сприяють утворенню агрегатів за рахунок об'єднання кількох часточок за допомогою макромолекул адсорбованого або хімічно зв'язаного полімеру.

Отже, суть процесу коагуляційного очищення вод від колоїднодисперсних речовин полягає у зниженні стійкості дисперсних систем за допомогою агрегування часточок дисперсної фази під дією коагуляторів (коагулянтів і флокулянтів) з подальшим відокремленням агрегованих часточок відстоюванням, фільтруванням, центрифугуванням та іншими способами.

Дисперсні системи поділяють на ліюфільні та ліюфобні. Відмінність у характері прояву сил міжмолекулярної взаємодії на межі поділу фаз дисперсної системи зумовлює різний механізм стабілізації й коагуляції ліюфобних та ліюфільних колоїдів.

Ліюфільні системи характеризуються сильною міжмолекулярною взаємодією часточок дисперсної фази з дисперсійним середовищем (водою), довільним диспергуванням і термодинамічною стійкістю системи. До ліюфільних систем належать глини, мила, агрегати високомолекулярних сполук тощо, які утворюють у водному середовищі необмежено стійкі дисперсні системи.

Ліюфобні системи характеризуються значною енергією зв'язку всередині дисперсної фази, яка значно перевищує енергію її взаємодії із середовищем. У цьому разі диспергування відбувається під дією зовнішніх сил - механічних і хімічних. Серед ліюфобних колоїдів розрізняють седиментаційну та агрегативну стійкість. ***Седиментаційною*** називають стійкість дисперсії щодо сили гравітації. Розділення фаз у цьому разі відбувається як осадження часточок під дією сил гравітації, так і втратою агрегативної стійкості в результаті об'єднання часточок при добавлянні електролітів і флокулянтів, а також під дією інших факторів, наприклад нагрівання.

Отже, під ***агрегативною стійкістю*** розуміють здатність часточок протистояти злипанню. Тонкодисперсні колоїдні розчини (золі, мікроемульсії) відрізняються від грубодисперсних суспензій (зависей) високою агрегативною стійкістю.

Між колоїдними часточками діють сили притягання і відштовхування. Стійкість дисперсної системи залежить від хімічної природи поверхні часточок і визначається балансом сил притягання і відштовхування. Між часточками переважно діють молекулярні сили притягання – сили Ван дер Ваальса, електростатичні сили відштовхування (в деяких випадках вони можуть зумовити притягання), структурні сили відштовхування, спричинені взаємодією абсорбованих макромолекул. Молекулярні та електростатичні сили є універсальними, дія

яких спостерігається завжди, навіть у разі переважання інших сил. Сили відштовхування адсорбованих молекул і структурні більш специфічні. Вони діють лише поблизу ліофільних або ліофілізованих (наприклад, за рахунок адсорбції поверхнево-активних речовин) поверхонь, перші – за наявності достатньо довгих адсорбційних шарів високомолекулярних сполук. Залежно від природи переважаючих сил відштовхування розрізняють такі фактори стійкості дисперсій: електростатичний, молекулярно-сольватаційний (структурний) та стеричний (ентропійно-ентальпійний).

2. Фізико-хімічні основи теорії процесу коагуляції колоїдів. Види коагулянтів

Встановлено, що в колоїдних системах коагулювальними є іони електролітів, які несуть протилежний часточці заряд (протиіони), і концентрація цих протиіонів зменшується у міру збільшення їх заряду. Це відображено в правилі Шульце-Гарді: коагулювальну дію чинить протиіон і коагулювальна здатність зростає пропорційно деякому високому ступеню його заряду. Мінімальну концентрацію електроліту або іншого реагенту, що зумовлює перехід системи зі стійкого у нестійкий стан, називають *порогом коагуляції*, або коагулювальною (критичною) концентрацією. Протиіони з однаковою величиною заряду, маючи близькі пороги коагуляції, різняться за своєю дією і розміщуються у такий ліотропний ряд:



Отже, що сильніший гідратований іон, то нижча його коагулювальна здатність. Зазначені факти свідчать про іонно-електростатичний механізм стабілізації колоїдів.

За сучасними уявленнями, стійкість ліофобних колоїдів визначається балансом сил електростатичного відштовхування і молекулярного притягання між часточками. Кількісну теорію стійкості було розроблено в колишньому СРСР Б. В. Дерягіним і Е. Ландау, а пізніше незалежно від них у Голландії Фервеем і Овербеком (*теорія ДЛФО*). Вона визнана науковцями й застосовується для пояснення різних явищ, які спостерігаються під час коагуляції ліофобних колоїдів електролітами та їхніми сумішами.

Електростатичні сили відштовхування. У дисперсній системі на межі поділу фаз виникає подвійний електричний шар (ПЕШ). У разі зближення колоїдних часточок та внаслідок взаємодії у ПЕШ виникають електростатичні сили відштовхування. Величина цих сил залежить від параметрів шару: розподілу зарядів і потенціалів та їх змін у разі додавання електролітів, поверхнево-активних речовин і полімерів. Утворення поверхневого заряду часточок може відбуватися внаслідок:

- дисоціації поверхневих груп (наприклад, поверхневих груп OH^- важкорозчинних гідроксидів);
- адсорбції потенціалвизначальних іонів (іонів, що входять до кристалічних ґраток, наприклад, утворення заряду іонних кристалів йодиду аргентуму внаслідок адсорбції іонів Ag^+ або I^-);

- адсорбції іоногенних поверхнево-активних речовин;
- ізоморфного заміщення (наприклад, за рахунок заміщення іонів Si^{4+} на іони Al^{3+} або Ca^{2+} з виникненням дефіциту позитивного заряду на часточці).

Шари локалізованих на поверхні іонів, що створюють заряд, формують внутрішню обкладку ПЕШ. Ці іони компенсуються такою самою кількістю протилежно заряджених іонів, які становлять зовнішню обкладку цього шару. Відповідно до загальноприйнятої моделі Гуї-Штерна зовнішню обкладку ПЕШ умовно поділяють на дві зони: щільну частину з моношару протиіонів, що прилягає безпосередньо до поверхні, і дифузну частину, в якій розподіл іонів зумовлюється конкуренцією між електричним полем сусідньої фази, яке притягує протилежно заряджені та відштовхує однойменно заряджені іони, і тепловим рухом, який прагне рівномірно розподілити іони в просторі. У дифузній частині протиіони утримуються біля поверхні електростатичними силами, а в повній (штернівській) - до них долучаються специфічні адсорбційні сили. Отже, заряд поверхні компенсується сумою зарядів, локалізованих у щільній (σ_{st}) і дифузній (σ_d) частинах ПЕШ:

$$\sigma_0 = \sigma_{st} + \sigma_d. \quad (5.1)$$

Розрізняють поверхневий (Ψ_0), штернівський (Ψ_1) і електрокінетичний- (ξ) потенціали ПЕШ. Схематичну будову плоского ПЕШ, за Гуї – Штерном, зображено на рис. 5.1. Величина їх визначається стрибками потенціалу між поверхнею і точкою далеко від неї (в глибині розчину). Електрокінетичний потенціал відповідає потенціалу площини ковзання фаз у разі їх відносного переміщення в результаті дії зовнішніх сил. Для багатьох дисперсних систем величина ξ -потенціалу менша від значень Ψ_0 - або Ψ_1 -потенціалів, що пояснюється наявністю на поверхні полімолекулярного шару рідини зі зниженою гідродинамічною рухливістю або шорсткістю поверхні реальних тіл.

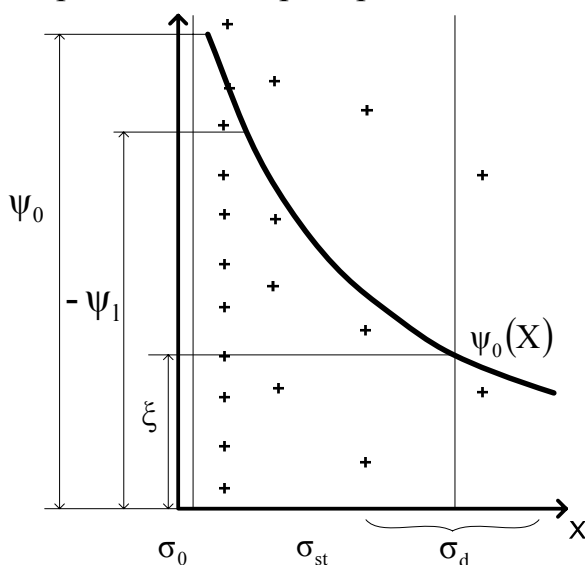


Рисунок 5.1 - Схема розподілу зарядів і потенціалів у плоскому подвійному шарі

Розподіл іонів у дифузній частині ПЕШ описується теорією Гуї – Чепмена, яка розглядає тільки електростатичну взаємодію й моделює іони зарядженими точками. Розподіл іонів визначається їх зарядом, а не об'ємом, формою та поляризованістю.

Нині для характеристики ПЕШ використовують здебільшого ξ -потенціал, за величиною якого оцінюють стійкість дисперсної системи. Це можливо у разі малих значень поверхневого потенціалу і розбавлених розчинів електролітів, а також для дисперсій у слабопровідних середовищах, коли спостерігається поступовий спад потенціалу в міру віддалення від поверхні. У цих випадках значення Ψ_1 - і ξ -потенціалів близькі. Справжня стійкість іоностабілізованої дисперсії визначається величиною повного стрибка потенціалу за перерізом дифузної частини подвійного шару, тобто штернівським потенціалом, прямих методів визначення якого немає.

Структура ПЕШ змінюється при додаванні до дисперсних систем електролітів або поверхнево-активних речовин. Із підвищенням концентрації електроліту, що не містить потенціалвизначальних іонів, відбувається зменшення дебаєвської товщини, тобто стискання ПЕШ. Це стискання супроводжується зниженням Ψ_1 - і ξ -потенціалів за незмінного поверхневого потенціалу. Зі зростанням заряду протиіона за сталої концентрації електроліту значення Ψ_1 - і ξ -потенціалів зменшуються.

Тонкодисперсні протиіони (наприклад, Al^{3+} , Fe^{3+}) або складні органічні іони (ПАР, алкалоїди, барвники) внаслідок дії сил Ван дер Ваальса можуть адсорбуватися надеквівалентно, тобто у кількості, що перевищує число зарядів на поверхні, накопичуючись у штернівському шарі. В результаті цього може змінюватися не лише величина, а й знак електрокінетичного потенціалу, тому роль внутрішньої обкладки ПЕШ виконує шар протилежно заряджених адсорбованих протиіонів. Залежність ξ -потенціалу від концентрації проходить через ізоелектричну точку ($\xi = 0$). Це явище спостерігається у разі додавання до дисперсних систем коагулянтів і поліелектролітів.

Сили притягання Ван дер Ваальса. Між атомами і молекулами колоїдних часточок існують сили притягання, які діють на малих відстанях. Ці сили складаються з орієнтаційної, індукційної та дисперсної сил, величина яких зменшується обернено сьомому (енергія - шостому) степеню відстані. В макроскопічних тілах, наприклад колоїдних часточках, що складаються з багатьох тисяч атомів і молекул, ці сили додаються. В результаті сумарна енергія притягання часточок змінюється менше - за кубічним або квадратичним законом. Основний внесок у молекулярне притягання дисперсних тіл роблять сили дисперсійної взаємодії (лондонівські сили), оскільки орієнтаційні та індукційні ефекти окремих молекул в агрегатах взаємно компенсуються.

Потенціальна енергія взаємодії дисперсних часточок. Повна енергія взаємодії дисперсних часточок дорівнює сумі енергій вандерваальсівського притягання і відштовхування подвійних електричних шарів: $U = U_A + U_R$, обчис-

лених для однакових умов. Залежність сумарної енергії часточок від відстані схематично зображено на рис. 5.2.

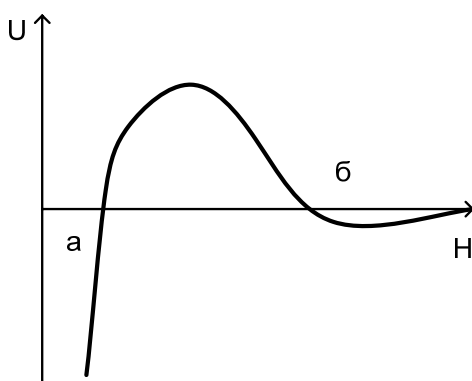


Рисунок 5.2 - Залежність енергії взаємодії від відстані між пластинками (часточками)

Характер кривої зумовлений неоднаковою зміною U_A і U_R . На малих і великих відстанях переважає притягання, на середніх - відштовхування. Стійкість колоїдної дисперсної системи визначається висотою потенціального бар'єра і глибиною найближчої (рис. 5.2, а) і якнайдалшої (рис. 5.2, б) ям. У цьому разі розрізняють такі три типових випадки. *Перший випадок* характеризується утворенням агрегативно стійкої системи. Часточки не можуть подолати енергетичний (силовий) бар'єр і розходяться без взаємодії.

Другий випадок характеризується взаємодією в близькому (первинному) мінімумі (рис. 5.2, б). Висота бар'єра і глибина далекого (вторинного) мінімуму невеликі. Часточки в цьому випадку безперешкодно зближуються в результаті броунівського руху і коагулюють у ближньому мінімумі.

Отже, коагуляції часточок можна досягти за відсутності глибокого вторинного мінімуму за рахунок зниження висоти потенціального бар'єра до значень, сумірних з енергією броунівського руху часточок. Для цього потрібно збільшити концентрацію електроліту в дисперсійному середовищі, що призводить до стискання ПЕШ і таким чином до зниження висоти бар'єра та до зменшення його в бік поверхні, а також до зменшення Ψ_1 -потенціалу дисперсних часточок. Обидва ці ефекти знижують енергію відштовхування. У першому випадку відбувається концентраційна коагуляція, яка характеризується високим значенням Ψ_1 -потенціалу у вихідному і критичному станах систем. У другому випадку відбувається нейтралізаційна коагуляція, що зумовлено зниженням величини Ψ_1 -потенціалу часточок до дуже низьких значень у результаті адсорбції багатозарядних протиіонів або десорбції з поверхні часточок потенціалвизначальних іонів. На практиці механізм коагуляції реальних золів буває змішаним із перевагою (залежно від умов) концентраційного або нейтралізаційного ефекту.

У *третьому випадку*, якщо глибина вторинного мінімуму достатньо велика, незалежно від висоти бар'єра часточки коагулюють у вторинному мініму-

мі (див. рис. 5.2, б). Це так звана дальня агрегація. У разі достатньої глибини дальньої ями агреговані в ній часточки не можуть наблизитися одна до одної на малу відстань, оскільки цьому заважає потенціальний бар'єр. Однак вони не можуть і віддалитися, оскільки їх енергії недостатньо, щоб «вибратися» з відносно глибокої ями. Такі агрегати здійснюють спільний броунівський рух. За невеликих глибин вторинного мінімуму агрегати можуть розпадатися, і взаємна фіксація часточок відбувається лише за достатньо високої концентрації твердої фази з утворенням періодичних колоїдних структур, теорію яких розвинув І. Ф. Єфремов. У вторинному мінімумі коагулюють великі часточки розміром у кілька сотень або тисяч нанометрів (суспензії кремнезему і глинистих мінералів, латекси тощо).

Гетерокоагуляція і взаємна коагуляція. Закономірності й теоретичні уявлення, розглянуті вище, стосуються гомокоагуляції, тобто взаємодії тотожних за природою і зарядом поверхонь часточок. Проте на практиці найчастіше трапляються дисперсні системи, що містять різнорідні часточки з неоднаковими хімічною природою та фізико-хімічними властивостями (знак і величина поверхневого заряду та ін.). Коагуляцію різнорідних часточок називають **гетерокоагуляцією**.

Взаємна коагуляція, яка є окремим процесом, полягає в агрегації різноіменно заряджених часточок.

Теорію гетерокоагуляції створив Б. В. Дерягін на основі загального підходу до теорії ДЛФО, тобто він урахував баланс сил притягання і відштовхування між часточками. Електростатичні сили взаємодії різноіменно заряджених поверхонь змінюють знак і за всіх відстаней між часточками стають силами притягання. Останні додаються до сил молекулярного притягання і зумовлюють швидку коагуляцію за будь-яких концентрацій електроліту. Цей процес широко застосовують на практиці для руйнування дисперсних систем, наприклад під час очищення природних і промислових стічних вод.

Поверхні, заряджені до неоднакових потенціалів одного й того самого знака, змінюють знак взаємодії від відштовхування на великих відстанях до притягання на малих. Висота силового бар'єра на шляху зближення часточок залежить від значення потенціалу лише тієї поверхні, яка заряджена до нижчого потенціалу.

Механізм очищення води коагулянтами

Як коагулянти використовують переважно солі алюмінію та заліза. Одним із найпоширеніших коагулянтів є сульфат алюмінію. Ця сіль, утворена багатозарядним катіоном слабкого лугу та аніоном сильної кислоти, ступінчасто гідролізує з утворенням гідроксокомплексів складу $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ (перший ступінь), $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ (другий ступінь) та $\text{Al}(\text{OH})_3$ (третій ступінь).

За достатньо високої концентрації гідроксид-іонів сульфат алюмінію безпосередньо гідролізує до $\text{Al}(\text{OH})_3$. При цьому в нерівноважному розчині, яким є очищувана вода, містяться також мономерні та димерні аквагідроксокомплекси алюмінію, що утворюються ще на стадії приготування робочих розчинів коагулянту. Ці комплекси хемосорбуються на поверхні часточок гідроксиду алюмінію, надаючи останнім відповідного заряду. Тому в дисперсній системі мо-

жуть міститися часточки, що характеризуються різними дисперсністю і величиною заряду. В результаті гідролізу їхня поверхня втрачає електричний заряд, що сприяє коагуляції. Зменшити електричний заряд можна введенням дисперсну систему протилежно заряджених електролітів, колоїдів або флокулянтів. Позитивно заряджені часточки колоїдів можуть адсорбуватися безпосередньо на негативно заряджених часточках осаджуваних домішок, унаслідок чого відбувається гетерокоагуляція.

Міцели коагулюють спонтанно в усьому об'ємі дисперсної системи за механізмом розгалуженого ланцюга з утворенням агрегатів переважно за рахунок міжмолекулярних сил Ван дер Ваальса за принципом бімолекулярної реакції. Взаємодія міцел відбувається в зоні швидкої коагуляції, коли всі часточки, що перебувають у броунівському русі, при зближенні злипаються. Кінетика швидкої коагуляції добре описується теорією Смолуховського.

Як уже зазначалося, між дисперсними часточками діють сили притягання і відштовхування. При введенні сульфату алюмінію в розчин за умов достатньо високих значень α_0 (великий лужний резерв) сили відштовхування слабшають, а потім повністю зникають. Міцели стабілізованого золю, перебуваючи на близькій відстані або зближуючись у результаті броунівського руху на досить близьку відстань, під дією сил міжмолекулярного притягання Ван дер Ваальса і наступної гідролітичної взаємодії сполучаються водневим зв'язком у кулясті агрегати золю завбільшки до 20 нм. На їх поверхні розміщуються заряджені поліадерні аквагідроксокомплекси алюмінію – активні центри поверхні. Позитивний заряд цих комплексів компенсується протиіонами SO_4^{2-} , якщо останні не сполучені з іншими іонами, що мають з ними більшу хімічну спорідненість.

Внаслідок наявності на поверхні часточок заряджених алюмінієвих аквагідроксокомплексів виникають електростатичні сили відштовхування, що мають стабілізувальну дію. Стабілізації дисперсної системи також сприяють гідратні оболонки навколо часточок. У разі віддаляння часточок на значну відстань порівняно з їх розмірами між ними не відбувається притягання або відштовхування. В результаті броунівського руху позитивно заряджені часточки зближуються, і виникають електростатичні сили відштовхування, що додаються до сил молекулярної притягання. Зі зменшенням відстані між часточками результуюча дія цих протилежних сил зумовлює превалювання сил відштовхування. У разі подальшого зближення сили відштовхування зменшуються, і починають переважати сили притягання. Для того щоб відбулася коагуляція, часточки мають подолати сили відштовхування (енергетичний бар'єр), що може відбуватися за достатньо високої енергії руху часточок або зниження висоти бар'єра. Що вищий цей бар'єр і менша енергія руху часточок, то менша ймовірність їх злипання і то повільніше відбувається процес коагуляції («млява» коагуляція) або він зовсім припиняється. Зі зменшенням величини електричного заряду або в разі його відсутності, а також із підвищенням енергії руху часточок сили відштовхування зменшуються, і процес коагуляції інтенсифікується.

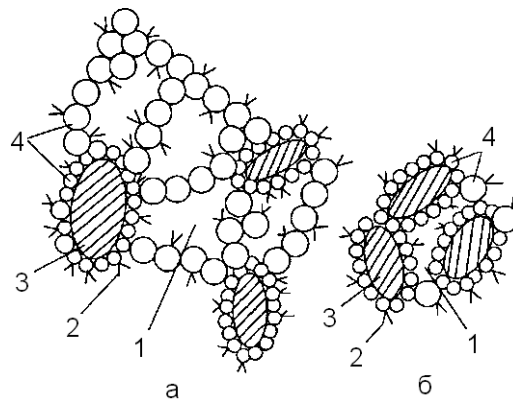
Швидкість коагуляції перебуває у прямій залежності від температури, відстані й особливо від концентрації часточок, а також в оберненій залежності від динамічної в'язкості та радіуса часточок.

У міру зниження температури очищуваної води значно підвищується в'язкість дисперсійного середовища і зменшується ступінь гідролізу сульфату алюмінію. Так, при зниженні температури води від 30 до 0°C в'язкість води збільшується у 2,2 рази, що спричинює відповідно зменшення інтенсивності броунівського руху і, як результат, - швидкості коагуляції. Саме це і спостерігається у практиці очищення води з використанням сульфату алюмінію взимку, коли температура води знижується до 4°C. У зв'язку з малою кінетичною енергією кулястих агрегатів утворюються слабкі пухкі пластівці. У цьому разі для поліпшення процесу коагуляційного очищення води застосовують досить високі дози сульфату алюмінію або його дробне дозування за одночасного збільшення лужного резерву (підлугування), що сприяє підвищенню ступеня гідролізу і концентрації часточок.

Дуже ефективним є застосування коагулянтів з підвищеною основністю (α_0)-гідроксосульфатів алюмінію полімерних гідроксокомплексів, які потребують значно меншого лужного резерву очищуваної води. Корисним є також застосування змішаних коагулянтів – сумішей солей алюмінію і заліза, а також каламутників і флокулянтів. Солі заліза гідролізуються більше і є центрами коагуляції, на яких утворюються щільні, великі й досить міцні пластівці. Флокулянти сприяють укрупненню часточок і їх коагуляції. При цьому значно підвищується швидкість седиментації. Як каламутники застосовують тонкодисперсійні глини, мул (зависі після очищення води) тощо. Вони відіграють роль затравки (центрів коагуляції) й утворюють нестійку полідисперсну систему, в якій значно поліпшуються умови гетерокоагуляції.

Утворені в процесі гідролізу сульфату алюмінію позитивно заряджені поліядерні аквагідроксокомплекси - міцели й більші кулясті агрегати золю та менше полімеризовані аквагідроксокомплекси хемосорбуються на поверхні глинистих або інших мінеральних часточок очищуваної води. При цьому відбувається їх взаємодія з гідратною оболонкою глинистої часточки за участю водневого зв'язку й одночасно компенсується заряд. У результаті часточки зависі вкриваються щільним шаром часточок гідроксиду алюмінію (рис. 5.3). Отже, завислі речовини (каламутники) очищуваної води відіграють роль поверхні, яка «провокує» перші етапи адсорбційно-коагуляційної взаємодії, і сприяє утворенню щільних агрегованих структур. Завдяки великій кількості центрів коагуляції структура стає розгалуженішою і щільнішою.

Згідно автокаталітичної теорії Мюллера, для полідисперсних систем часточки різного розміру агрегуються швидше, ніж часточки однакового розміру. Особливо це справджується, якщо розміри часточок різняться в 30 разів і більше, що спостерігається у разі очищення води сульфатом алюмінію. Розміри міцел і первинних часточок золю видовженої форми становлять 0,2-5 нм, тоді як глинисті часточки мають розмір 50-100 нм.



1 – захоплена вода; 2 – гумінові речовини; 3 – глинисті часточки зависі;
4 – часточки гідроксиду алюмінію

Рисунок 5.3 – Модель структури пластівців (а, б)

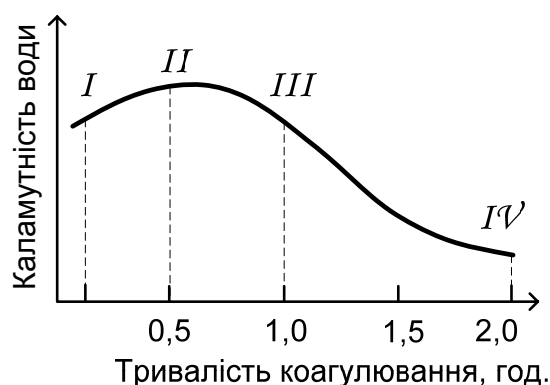
Глинисті часточки, вкриті «шубою» дрібніших кулястих часточок гідроксиду алюмінію, сполучуються ланцюговими структурами гідроксиду алюмінію, утворюючи мозаїчну структуру (див. рис. 5.3). Утворення ланцюгів-містків відбувається за малої концентрації глинистих часточок в очищуваній воді (див. рис. 5.3, а). За підвищеного вмісту останніх (вкритих «гідроксидною шубою») вони можуть з'єднуватися, утворюючи щільніші пластівці (див. рис. 5.3, б). У разі більших глинистих часточок процес потребує менших витрат коагулянту.

Коагуляція ланцюгів гідроксиду алюмінію з глинистими часточками, вкритих «гідроксидною шубою», або глинистих часточок між собою відбувається в результаті переміщення часточок з різними швидкостями під дією сили гравітації (*гравітаційна коагуляція*) або завдяки інтенсивному перемішуванню (*градієнтна коагуляція*). Гравітаційна коагуляція відбувається в результаті інерційних явищ, осадження захопленням і підтягуванням часточок. Інерційні сили діють у разі безпосереднього зіткнення відносно великих (понад 100 нм) полідисперсних часточок. Дрібніші часточки переважно осаджуються захопленням і підтягуванням під час руху по викривлених траєкторіях.

Градiєнтна коагуляція відбувається в полі- та монодисперсних системах, якщо розмір часточок становить понад 2000-3000 нм. Швидкість градiєнтної коагуляції зростає зі збільшенням інтенсивності перемішування. В результаті руху мікро- і макропотоків з різною швидкістю при збільшенні надміцелярних агрегатів (пластівців) зростають нерівномірні напруги на окремих ділянках структури пластівців, що спричинює їх руйнування. Пластівці оптимального розміру утворюються за однакових швидкостей виникнення і руйнування їх (30-60 1/с) та оптимальної тривалості перемішування.

Під час побудови кулястих агрегатів і ланцюгових структур, сполучених у кільця-мозаїку, утворюються пори, заповнені водою. Внаслідок цього коагулянт містить значну кількість води, що важко видаляється під час зневоднення. Особливо важко видалити воду з пор кулястих часточок золю. Врешті-решт утворюються великі пластівці до кількох мікрометрів, а іноді й кількох міліметрів. Під дією сили гравітації вони осідають на дно відстійника, і вода прояснюється.

Отже, весь процес прояснення води, починаючи з утворення міцел (перших «цеглинок» структури пластівців) і закінчуючи їх осадженням, умовно поділяють на кілька етапів (рис. 5.4). На першому етапі після введення коагулянту в очищувану воду, відбувається його гідроліз з утворенням міцел і подальшим їх агрегуванням у більші кулясті часточки золю (~10-100 нм). При цьому спостерігається *опалесценція* – так звана *стадія прихованої коагуляції*. Потім настає період побудови ланцюгових структур та утворення величезної кількості найдрібніших пластівців, що агрегуються на більші, і, досягнувши певних розмірів, під дією сили гравітації осідають - *стадія седиментації*. Насправді ці етапи чітко один за одним не відбуваються, а перекриваються, ускладнюючи процес прояснення.



I – прихована коагуляція; II – початок утворення пластівців;
III – початок седиментації; IV – закінчення седиментації

Рисунок 5.4 – Зміна каламутності води в процесі коагулювання

У процесі очищення води від завислих мінеральних речовин й особливо забарвлених (гумус та інші органічні речовини) найважливішу роль відіграють первинні часточки - міцели і більші кулясті часточки, що характеризуються високою поверхневою енергією. Початковим актом очищення води, очевидно, є взаємодія димерів та інших поліядерних аквагідроксокомплексів алюмінію з іонами й молекулами розчинених речовин, а потім із колоїдними домішками. Процес знебарвлення переважно відбувається на стадії формування кулястих агрегатів, а прояснення – на стадії побудови ланцюгових структур.

Утворені великі пластівці в процесі очищення води швидко осідають. Тому первинні найдрібніші часточки золю гідроксиду алюмінію, відігравши основну роль в очищенні води - сорбції домішок, об'єднуються у великі пластівці, які швидко осідають. Для підвищення ефективності очищення води від колоїдно-завислих речовин потрібно забезпечити найсприятливіші умови для гідролізу сульфату алюмінію, максимальну швидкість утворення міцел і первинних агрегатів золю на першому етапі, а також максимальну швидкість утворення достатньо великих пластівців, що швидко осідають на наступному етапі.

Для швидкого осадження пластівців у відстійниках вони повинні мати розміри 0,003-0,007 м та велику щільність.

Об'єм твердих часточок в одиниці об'єму пластівців чистого гідроксиду алюмінію у разі використання як коагулянтів солей алюмінію незначний і вимі-

рюється десятими частками відсотка. Пластівці мають щільність 1,001- 1,003 кг/дм³ і характеризуються пухкою структурою з великим умістом рідини. Пухкі та легкі пластівці утворюються під час коагулювання кольорових малокаламутних вод, а щільніші й важчі (1,01-1,03 кг/дм³) з підвищеним об'ємом (до кількох відсотків) твердих часточок - за підвищеного вмісту зависі в оброблюваній воді.

Структура пластівців залежить від складу дисперсної системи, хімічної природи коагулянтів і технологічних параметрів процесу коагулювання. Підвищення концентрації хлоридів і гідрокарбонатів у воді, яка очищується ферумовмісними коагулянтами, сприяє зміцненню структури пластівців, а сульфати зменшують її. У першому випадку утворюються великі пухкі пластівці, а в другому – дрібнокристалічні. У разі застосування коагулянтів у вигляді 0,01%-х розчинів FeCl₃ і Al₂(SO₄)₃ структура пластівців буде міцнішою для хлориду заліза.

У природних водах коагуляцію здебільшого інтенсифікують іони SO₄²⁻ і HCO₃⁻.

Для коагуляційного очищення природних і стічних вод як коагулянти найчастіше використовують солі алюмінію і заліза, особливо сульфат алюмінію, менше - хлорид і гідроксохлориди алюмінію, а також сульфати і хлориди заліза, алюмінат натрію.

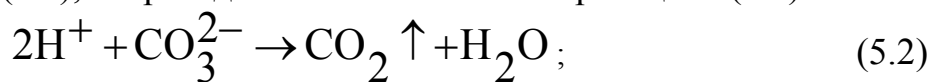
Технологія очищення води коагулянтами складається з таких основних операцій (рис. 5.5): складування реагентів, попереднє прояснення, підлогування води, підготовка і змішування коагулянту, знебарвлення і прояснення. У разі полідисперсного складу завислих речовин, особливо за наявності поряд із колоїднодисперсними грубо дисперсними зависей (пісок, часточки руди та нерудних копалин), природні й стічні води попередньо прояснюють.



Рисунок 5.5

Очищувану воду підлогувають, якщо лужний резерв недостатній для задовільного гідролізу коагулянтів. Для підлогування води і зв'язування утвореного під час гідролізу агресивного оксиду карбону (IV) застосовують гідроксид і карбонат натрію, карбонат кальцію і вапно, а також у невеликих кіль-

костях аміак та аміачну воду. У разі добавляння соди зв'язування іонів H^+ відбувається за реакцією (5.2), а в разі добавляння вапна – за реакцією (5.3):



Під час підлюговування значення рН підтримують у межах 6,5-7,5. Це сприяє також зменшенню залишкового вмісту алюмінію і заліза в очищуваній воді та зниженню її корозійної здатності.

Прояснення і знебарвлення каламутних вод з підвищеною твердістю коагулянтами доцільно проводити за високих значень рН, а забарвлених м'яких вод – за знижених. Особливо важливим є порядок введення реагентів. Так, у разі введення підлюговувальних реагентів у забарвлену воду перед добавлянням коагулянтів погіршуються процес коагуляції та якість її очищення. У воді залишається підвищений вміст забарвлених речовин, утворюються дрібні пластівці гідроксидів, з'являється опалесценція.

Одним з найважливіших технологічних параметрів процесу очищення води коагуляцією є доза коагулянту. Її оптимальна величина залежить від властивостей дисперсної системи - температури, кількості завислих і колоїдно-дисперсних речовин, кольоровості, іонного складу дисперсійного середовища, значення рН та інших фізико-хімічних показників. У разі недостатньої дози коагулянту потрібний ефект очищення не досягається, а в разі надлишку - поряд з перевитратою високовартісного реагенту в деяких випадках процес коагуляції може погіршитися. За $4,5 < \text{pH} < 8,5$ спостерігається підвищений вміст залишкового алюмінію в очищуваній воді внаслідок утворення розчинних основних сульфатів алюмінію за $\text{pH} < 4,5$ або алюмінату натрію за $\text{pH} > 8,5$.

Зі зменшенням температури оброблюваної води доза коагулянту значно зростає, особливо у разі каламутних вод та зі збільшенням вмісту у воді завислих речовин, зокрема тонкодисперсних зависей. За значного вмісту завислих речовин вони, вкриваючись «кожухом» колоїдних часточок гідроксиду алюмінію, коагулюють, запобігаючи утворенню довгих ланцюгових містків з кулястих часточок, унаслідок чого погіршена менша доза коагулянту. Для високозабарвлених вод з підвищенням їх лужності доза коагулянту збільшується, для каламутних - зменшується.

Дозу коагулянту визначають методом *пробного коагулювання*.

Реагенти можна дозувати у вигляді порошку, гранул, суспензії або розчину. Залежно від виду реагенту застосовують відповідні дозатори.

Сформовані пластівці коагулянту разом з адсорбованими домішками відокремлюють від очищуваної води в процесі прояснення, застосовуючи для цього відстоювання, фільтрування, центрифугування, флотацію. Під час підготовки води завислі речовини спочатку відокремлюють відстоюванням, а потім злив фільтрують. Зазвичай застосовують горизонтальні, вертикальні або радіальні відстійники. Вміст завислих речовин після відстійників становить 8-12 мг/дм³. Швидкість осадження залежить від фізико-хімічних властивостей оброблюваної води та способів її оброблення. Вміст твердої фази в згущеному

шарі (концентрація осаду) залежить від тривалості ущільнення та вмісту в очищуваній воді завислих речовин; він може змінюватися в межах 7,5-41 кг/м³.

Більш удосконаленими апаратами, ніж відстійники, особливо у разі оброблення води коагулянтами, є прояснювачі із завислим контактним середовищем. Їх застосовують для очищення забарвлених і каламутних вод із вмістом завислих речовин до 2500 мг/л.

Залежно від кількості та властивостей домішок, витрат очищуваної води, а також вимог до проясненої води застосовують фільтри з фільтрувальною перегородкою або зернистим завантаженням. Апарати з фільтрувальними перегородками призначені для прояснення стічних вод, забруднених твердими часточками хімічних продуктів. Фільтри із зернистим завантаженням широко застосовують для прояснення природних вод, а також для доочищення стічних вод.

Інтенсивне відокремлення зависі від очищуваної води відбувається в центрифугах, де швидкість руху часточок у багато разів перевищує швидкість вільного їх осадження. Внаслідок складних конструкцій та обслуговування їх поки що застосовують обмежено. Іноді для виділення коагулянтів з адсорбованими на них домішками використовують пневматичні та механічні флотаційні машини, які є складними й потребують високої кваліфікації обслуговуючого персоналу, що стримує їх широке застосування у практиці водоочищення.

Контактна коагуляція

Контактне коагулювання домішок води полягає в тому, що на поверхні зерен завантаження фільтра під час руху води, обробленої коагулянтном, відбувається сорбція колоїдно-дисперсних часточок. Контактні прояснювачі є різновидом швидких безнапірних фільтрів, які працюють за принципом проходження оброблюваної води з додаванням коагулянту крізь шар зернистого завантаження знизу вгору. В такому самому напрямі зменшується крупність зерен у шарі. Відстійників перед контактними прояснювачами не встановлюють.

Контактні прояснювачі доцільно використовувати в одноступінчастих схемах очищення малокаламутних кольорових вод, якщо вміст завислих речовин не перевищує 150 мг/л за максимальної кольоровості 120°. При цьому в 4-5 разів зменшується об'єм очисних споруд порівняно з двоступеневою схемою очищення води та на 15-20% зменшується витрата коагулянтів.

Коагулянт подають в очищену воду безпосередньо перед її надходженням у завантаження прояснювачів. За невеликий проміжок часу від початку введення коагулянту до початку фільтрування у воді утворюються лише мікроагрегати з коагульованих часточок. Подальша коагуляція домішок відбувається на зернах завантаження контактних прояснювачів. Часточки забруднень сорбуються на поверхні зерен разом з аквагідроксокомплексами коагулянту й утворюють характерні для гелю сітчасті структури. Таким чином, відбувається контактна коагуляція.

Із практики використання контактних прояснювачів відомо, що контактна коагуляція відбувається повніше і в багато разів швидше ніж звичайна коагуляція в об'ємі очищуваної води. За контактного коагулювання на процес прояснення майже не впливають температура оброблюваної води, її аніонний склад, наявність грубодисперсних домішок та лужність. Відпадає потреба у перемішу-

ванні води для забезпечення проведення ортокінетичної фази коагулювання. Проте має велике значення швидкість змішування і рівномірність розподілу коагулянту в очищуваній воді.

3. Фізико-хімічні основи теорії процесу флокуляції колоїдів. Види флокулянтів

Для регулювання стійкості дисперсних систем і, зокрема, інтенсифікації процесів очищення води від колоїднодисперсних речовин значного поширення набули різні флокулянти. До флокулянтів належать неорганічні або органічні високомолекулярні сполуки (ВМС), які сприяють утворенню агрегатів у результаті об'єднання кількох часточок за допомогою макромолекули адсорбованого або хімічно зв'язаного полімеру.

Слід зазначити, що невеликі добавки (тисячні або мільйонні частки маси твердої фази) цих речовин істотно змінюють стабільність дисперсій. Вони прискорюють утворення пластівців гідроксидів алюмінію і заліза, осадження пластівців, збільшують щільність коагулянту та ступінь прояснення води.

У прояснювачах із завислим осадом флокулянти сприяють збільшенню вмісту часточок у завислому шарі та зменшенню винесення з нього зависей, внаслідок чого поліпшуються адгезійні властивості коагульованої зависі, збільшується швидкість фільтрування, зменшуються витрати води на промивання осадів, підвищується брудомісткість фільтрів, також збільшується продуктивність відстійників, прояснювачів, фільтрів, центрифуг та іншого обладнання, що використовується для розділення рідкої і твердої фаз. При цьому значно розширюються межі оптимальних значень рН і зменшується залишковий уміст алюмінію і заліза в очищуваній воді. Застосування флокулянтів особливо ефективно за низьких температур очищуваної води і значень рН (кислі стічні води). У разі оброблення флокулянтами малозабарвлених вод на 10-40% знижуються витрати коагулянтів, зростає ступінь прояснення і знебарвлення води, а також приблизно в 1,5 рази збільшується продуктивність очисних споруд.

Кінетика і механізм флокуляції

Процеси флокуляції складаються з адсорбції ВМС і агрегації часточок полімером. Тому, розглядаючи кінетику флокуляції, слід враховувати швидкість дифузії макромолекул до поверхні часточки і досягнення адсорбційної рівноваги. Кінетику флокуляції розглядають, виходячи з уявлень, що були розвинуті Смолюховським і Фуксом для кінетики коагуляції колоїдних розчинів.

Максимальна швидкість флокуляції досягається тоді, коли макромолекули займають половину всіх адсорбційних місць на поверхні часточок. Вплив кінетики адсорбції ВМС часточками на ступінь флокуляції виявляється залежно від ефективності змішування полімеру з дисперсією. Істотна залежність ефективності коагуляції від молекулярної маси за одночасного добавляння ВМС, очевидно, зумовлена впливом кінетичного фактора: тривалість установаження адсорбційної рівноваги ВМС на часточках значно більша, ніж інтервал часу між зіткненнями часточок у результаті броунівського руху.

Багато дослідників причиною флокуляції вважають утворення містків між дисперсними часточками за допомогою молекул (іонів) адсорбованої високо-

молекулярної сполуки. Флокуляція за механізмом місткоутворення буде різною для випадків установленної та невстановленої рівноваги адсорбції ВМС на поверхні часточок. У разі невстановленої адсорбційної рівноваги флокулянтами є високомолекулярні речовини, які, недостатньо закріплюючись на поверхні, слабо деформуються під час адсорбції або містять досить довгі петлі й хвости. Іншою умовою флокуляції за механізмом місткоутворення має бути наявність вільної поверхні на сусідніх (що зближуються) часточках, на яких можуть адсорбуватися зв'язані ділянки макромолекул. Флокуляція найефективніша на половинному покритті поверхні від гранично можливої.

За умови рівноваги реагенту флокуляція відбувається впродовж кількох годин. При цьому ефективність процесу менше залежить від ступеня полімеризації реагентів, оскільки, маючи різну молекулярну масу, вони утворюють на поверхні адсорбційні шари приблизно однакової товщини. Однак на процес у системі більше впливає концентрація електроліту. При цьому важливо, щоб довжина петель або хвостів адсорбованих макромолекул перевищувала радіус дії електричних сил відштовхування між часточками.

Залежно від відстані між двома зарядженими часточками потенціальна енергія взаємодії H характеризується наявністю глибокого первинного мінімуму за малих H , а для великих часточок – ще й пологого вторинного мінімуму на значних відстанях. Флокуляція полімеровмісних часточок у первинному мінімумі неймовірна внаслідок стеричної перешкоди, зумовленої значною товщиною адсорбційних шарів.

У разі флокуляції дисперсії можлива гетерокоагуляція високомолекулярними неорганічними полімерами (гелями силікатної кислоти), що гідролізуються багатозарядними іонами або глобулами поліелектролітів, які утворюють у розчині кінетичні одиниці колоїдних розмірів. Флокуляція дисперсій протилежно зарядженими електролітами пояснюється зниженням ефективного заряду й потенціалу часточок, тобто при цьому діє механізм, аналогічний механізму нейтралізаційної коагуляції золів багатозарядними протиіонами. Заряд поверхні та ϕ_1 -потенціал можуть знизитися як за рахунок накопичення достатньо великої кількості протилежно заряджених ланок у шарі Штерна (за умови помітної деформації макроіонів при адсорбції), так і внаслідок різних хімічних взаємодій між функціональними групами поліелектроліту та потенціалвизначальними іонами або протиіонами подвійного шару часточок. Добавки електролітів розширюють межі флокулюючої концентрації поліелектроліту внаслідок нейтралізації частини поверхневого заряду протиіонами.

На практиці, залежно від кількості добавленого реагенту, концентрації дисперсної фази, іонної сили розчину, тривалості контактування макромолекул з часточками та інших факторів, флокуляція однієї й тієї самої дисперсії поліелектролітом може відбуватися за різними механізмами - як за рахунок місткоутворення, так і внаслідок зниження заряду і потенціалу часточок.

Флокулянти, які застосовують для очищення води, поділяють на три групи: неорганічні полімери, природні високомолекулярні речовини та синтетичні органічні полімери. Серед неорганічних флокулянтів найпоширенішою є *активна силікатна кислота* (АК). Вважають, що вона є колоїдною системою,

яка складається з часточок із чіткою поверхнею поділу фаз, тобто як золь SiO_2 . Часточки сферичної форми мають розмір від 1 до 150 нм. За іншими уявленнями, АК є розчином високомолекулярних силікатних кислот.

До високомолекулярних флокулянтів природного походження належать крохмаль та його похідні, декстрин, альгінат натрію, похідні целюлози, гуарові смоли, хітозан, лігносульфонові кислоти та їх солі.

Значно частіше застосовують синтетичні високомолекулярні флокулянти (ВМФ), які поділяють на *нейонні, аніонні та катіонні*. Найпоширенішим є *поліетиленоксид* (ПЕО) зі складом елементарної ланки $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$. Флокулянт змішується з водою у будь-яких співвідношеннях, добре розчиняється у більшості органічних розчинників.

Одним з найпоширеніших аніонних флокулянтів є *поліакриламід* (ПАА) - полімер акриламідру $\text{—CH}_2\text{—CH—CONH}_2$. Поліакриламідні флокулянти виготовляють переважно у вигляді гелю з масовою часткою полімеру 7-11%, рідше - у вигляді гранул з масовою часткою основної речовини 82-98% (ПАА-ГС – поліакриламід гранульований сульфатний). Поліакриламід гідролізує із водою, лугами і кислотами з утворенням акрилової кислоти та її солей. У практиці широко застосовують гідролізовані поліакриламідні (ГПАА), що є співполімерами акриламідру з акрилатами за вмісту останніх понад 20%. До аніонних флокулянтів належать гідролізований поліакрилонітрил (гіпан), співполімери акриламідру, акрилонітрилу та акрилатів, а також метасол і полістиролсульфокислота.

До катіонних флокулянтів належать поліетиленімін (ПЕІ), четвертинні амонієві солі на основі полістиролу, полімер піридинової солі (ППС), полідіметиламіноетилметакрилати (полі-ДМАЕМА), аміфлок, поліаміноалкілові естери метакрилової кислоти, полівінілпіролідони (ПВП) та ін.

Флокуляція дисперсій

Ефективність флокуляції переважно визначається трьома параметрами: глибиною мінімуму на кривих стійкості - концентрація полімеру (вона характеризує ступінь прояснення дисперсії за певний період), мінімальною концентрацією ВМС, яка спричинює максимальну флокуляцію, і протяжністю ділянки дестабілізації (зі збільшенням інтервалу інтенсивної флокуляції зменшується небезпека погіршення агрегації часточок у разі відхилення від оптимальної дози флокулянту).

Якісними флокулянтами є полімери, що забезпечують максимальне очищення системи від дисперсних часточок за мінімальних витрат реагенту і достатньо великої протяжності ділянки флокуляції. Флокуляційна дія ВМС залежить від природи і кількості добавленого полімеру, його молекулярної маси й заряду, умов уведення реагенту, вмісту в системі дисперсної фази та електролітів тощо.

Флокулянтами дисперсій можуть бути ВМС, що мають достатньо високу молекулярну масу, добре адсорбуються часточками і при цьому розчиняються в дисперсійному середовищі. Лінійні полімери або полімери з ледь зігнутим ланцюгом – кращі флокулянти, ніж клубкоподібні макромолекули. Флокуляційна дія ВМС залежить не стільки від жорсткості макромолекулярного клубка, скільки від його розмірів у розчині, які зумовлюються як природою полімеру, так і

його молекулярною масою та зарядом. Важливим фактором, що визначає можливість флокуляції є достатньо міцне зв'язування макромолекули з часточками, чому сприяє утворення водневих зв'язків або хімічних сполук між активними центрами поверхні та функціональними групами реагенту. Крім того, утворення великої кількості контактів макромолекули (іона), що призводить до значної деформації полімеру під час адсорбції та формування достатньо тонкого адсорбційного шару, погіршує умови флокуляції.

Флокуляція і стабілізація дисперсій високомолекулярними речовинами взаємопов'язані. У міру зростання вмісту полімеру в системі її стійкість спочатку зменшується (флокуляція), а потім зростає (стабілізація). Довжина інтервалу зони флокуляції і стабілізації залежить від хімічної природи й молекулярної маси реагенту, концентрації дисперсної фази, вмісту в системі електролітів тощо. Залежно від концентрації ВМС у дисперсії у зв'язку з явно вираженим максимумом, що відповідає мінімальній стійкості, відбуваються зміни швидкості седиментації, фільтрування та об'єму осадів суспензії.

Флокуляційна здатність нейонних полімерів та однойменно заряджених поліелектролітів зазвичай зростає зі збільшенням ступеня їх полімеризації, що зумовлює зменшення оптимальної дози реагенту. В деяких випадках виявлено екстремальну залежність флокуляційної дії ВМС від їхньої молекулярної маси. У разі флокуляції за механізмом місткоутворення та за нерівноважних умов адсорбції ВМС залежність ступеня флокуляції від молекулярної маси виражена чітко, і навпаки для невикритих часточок і часточок за рівноважних умов адсорбції ВМС ступінь флокуляції мало залежить від молекулярної маси полімеру. Якщо флокуляція є результатом нейтралізації заряду поверхні, то ступінь полімеризації полімеру відіграє меншу роль.

У розбавлених дисперсіях кількість полімеру, що спричинює максимальну флокуляцію, прямо пропорційно залежить від концентрацій твердої фази. Проте така залежність спостерігається не завжди. Флокуляційна дія ВМС залежить також від способу їх внесення у дисперсну систему та тривалості й інтенсивності перемішування. У разі добавляння полімеру в два прийоми однаковими порціями та за короткочасного повільного перемішування флокуляція поліпшується. Тривале й інтенсивне перемішування руйнує утворені флокули. Електроліти, як правило, поліпшують флокуляційну здатність полімерів. При цьому розширюється зона флокуляції та зменшується доза флокулянта.

У технології очищення природних і стічних вод від дисперсних часточок та органічних домішок, для відокремлення твердої фази використовують ті самі процеси, що й у разі коагуляції, осадження у відстійниках, прояснення в завислому шарі та фільтрування крізь зернисте завантаження. Флокулянти прискорюють формування й осадження пластівців у камерах утворення пластівців і відстійниках, поліпшують прояснення води і швидкість її руху в очисних спорудах. У прояснювачах із завислим осадом флокулянти сприяють збільшенню концентрації часточок у завислому шарі та зменшенню винесення з нього завислих часточок.

Застосування флокулянтів на фільтрах і в контактних прояснювачах збільшує прозорість фільтрату та інтенсифікує роботу апаратів. На практиці ши-

роко застосовують аніонні, катіонні та неіонні ВМС. Найефективнішими є катіонні флокулянти, які корозійно неактивні, не потребують корекції рН очищуваної води і додаткового внесення електролітів, що дає змогу виключити застосування нейтралізуючих реагентів, та отримувати осади з меншою вологістю. Сильно- та слабкоосновні катіонні флокулянти (ПЕІ, ВПК-101) застосовують для очищення каламутних вод від мінеральних забруднень, гумінових та фульвокислот.

4. Інтенсифікація процесу коагуляції і флокуляції

Щоб коагулювання відбувалося швидко і в усьому об'ємі очищуваної води, слід інтенсивно змішувати реагенти впродовж незначного проміжку часу (1-2 хв. за мокрого і не більш як 3 хв. – за сухого дозування реагентів) у гідравлічних або механічних змішувачах. Змішування коагулянту з водою має відбуватися так, щоб спочатку утворювалася велика кількість дрібних агрегатів, на поверхні яких містилися хемосорбовані заряджені поліядерні гідроксокомплекси алюмінію, що мають високу активність щодо очищуваних домішок.

В одноступінчастій технологічній схемі коагулянт додають у безпосередній близькості від фільтрів. Реагент бажано ввести у відносно невеликий об'єм очищуваної води, а потім швидко змішати її з рештою (*роздільне коагулювання*). Збільшення початкової концентрації коагулянту сприяє інтенсифікації процесу коагуляції внаслідок підвищення часткової концентрації коагулянту в оброблюваному об'ємі води (*концентроване коагулювання*). Іноді рекомендують таке співвідношення об'ємів обробленої і необробленої води - 1:1,5. У разі концентрованого коагулювання витрати сульфату алюмінію зменшуються на 20-30%, знижуються також каламутність і кольоровість води.

Ефективним є *фракційне (дрібне, або часткове) коагулювання* води, за якого коагулянт додають до очищуваної води двома чи кількома порціями або послідовно вводять різні коагулянти. При цьому утворюються полідисперсні агрегати коагулянту та збільшується період утворення позитивно заряджених поліядерних гідроксокомплексів, унаслідок чого коагуляція інтенсифікується. Рекомендований оптимальний інтервал часу між введенням окремих частин коагулянту становить 90-120 с. У разі знебарвлення води перша доза коагулянту має становити половину загальної.

Переривчасте (періодичне) коагулювання ґрунтується на поєднанні концентрованого і фракціонованого методів. Періоди подавання збільшених доз коагулянту чергуються з періодами повного припинення коагулювання. В результаті такого оброблення малокаламутної води за двоступінчастою схемою витрати коагулянту зменшуються на 30-40%, ступінь знебарвлення води підвищується. Більш глибоке видалення забарвлювальних домішок зумовлене меншими значеннями рН у період подавання збільшених доз коагулянту.

Інтенсифікації коагулювання досягають також рециркуляцією коагулянту (коагульованої зависі). Суть способу полягає у подаванні частини відпрацьованого осаду в зону подавання свіжих порцій коагулянту. Це сприяє прискоренню процесу й утворенню щільніших пластівців. Застосування цього способу ефек-

тивне для інтенсифікації коагулювання малокаламутних вод, причому значно (до 30%) скорочуються витрати коагулянту.

Процес утворення пластівців успішно відбувається за повільного і рівномірного перемішування дисперсної системи, що сприяє агрегації дрібних пластівців у більші, які легко осідають. Особливо потрібне перемішування за низьких температур оброблюваної води (нижче 5°C. Під час перемішування прискорюється ріст часточок у результаті їх зіткнення, збільшується взаємозв'язок та утворюються міцніші пластівці. Перемішування позитивно впливає на утворення пластівців тоді, коли часточки досягли певного розміру в результаті броунівського руху (кулясті агрегати розміром 0,02 мкм і більше). При цьому перикінетична коагуляція переходить у зону ортокінетичної коагуляції в потоці, що рухається (*градієнтне і гравітаційне коагулювання*). Тому за низьких температур слід забезпечити сприятливі умови для перебігу перикінетичної коагуляції (створення потрібного лужного резерву і введення підвищеної дози коагулянту, введення скаламутнювачів, подавання коагулянтів підвищеної концентрації або в менший об'єм очищуваної води), а потім здійснити інтенсивне перемішування. Введенням додаткового каламутника за низької температури очищуваної води тривалість утворення пластівців зменшується на 30-80% за одночасного зменшення оптимальної дози коагулянту. Особливо прискорюється процес утворення пластівців після додавання дрібнодисперсних часточок розміром менш як 3 мкм.

Як скаламутники застосовують дрібнодисперсні глинисті часточки (10 мг/дм³), порошкоподібне активоване вугілля (2-5 мг/дм³) або чорний коагулянт (суміш порошкоподібного вугілля з коагулянтом), а також промивні води фільтрів та осади з відстійників. Спочатку вводять промивну воду в кількості 5-25% вихідної води, потім коагулянт. Цей прийом дає змогу істотно поліпшити якість очищуваної води і зменшити витрати коагулянту.

Перемішування води не має бути занадто інтенсивним, щоб запобігти руйнуванню пластівців. Для забезпечення оптимальних умов перемішування перед відстійниками встановлюють камери для утворення пластівців, у яких за допомогою перегородок або водоворотних пристроїв забезпечується вертикальний чи горизонтальний рух води.

Інтенсифікувати коагуляційне очищення води можна добавкою флокулянтів, накладанням електричного (коагуляція під струмом) і магнітного полів, а також дією ультразвуку та іонізуючого випромінювання. Іонізуюче рентгенівське, γ - та β -випромінювання інтенсифікують окиснення органічних і мінеральних домішок розчиненим у воді киснем, що зумовлює краще знебарвлення води.

Для очищення природних і стічних вод, що є складними багатокомпонентними системами й містять різnorідні за величиною, електроповерхневими властивостями та гідрофільністю домішки, застосовують композиційні флокулявальні добавки. До складу добавок входять високомолекулярні сполуки, поверхнево-активні речовини, солі-коагулянти, а також добавки з великою поверхнею (АК, глинисті мінерали тощо). У технології очищення природних і стічних вод застосовують композиційні коагулювальні суміші, що складаються з суль-

фату алюмінію і позитивно заряджених часточок фібрилярного золю активної силікатної кислоти.

Ефективним прийомом розділення багатокомпонентних систем є *селективна флокуляція* (СФ) – флокуляція часточок однієї речовини за незмінного або надто слабкого ступеня агрегації часточок іншої. Вона здійснюється в результаті селективного утворення агрегатів у суспензіях сумішей мінералів або інших дисперсних часточок під дією флокулянта і подальшого відокремлення агрегатів від неагрегованих часточок (наприклад, унаслідок осадження, флотації тощо). Селективна флокуляція може відбуватися вибірковою адсорбцією флокулянта на поверхні одних часточок або запобіганням адсорбції реагенту на поверхні інших, а також за рахунок різної оптимальної тривалості оброблення суспензії.

У разі селективної флокуляції в суспензію зазвичай одночасно із флокулянтом (або до його введення) додають диспергатори – речовини, що стабілізують часточки неагрегованого компонента і сприяють їх збереженню в диспергованому стані. Як диспергатори застосовують реагенти, адсорбція яких призводить до зростання від'ємного електрокінетичного потенціалу поверхні твердих часточок (рідке скло, їдкий натр, фторид або сульфід натрію тощо).

Для ефективного здійснення СФ слід створити такі умови:

- забезпечити подрібнення мінералів до потрібних розмірів;
- створити задану концентрацію завислих речовин у суспензії;
- забезпечити однаковий заряд усіх мінеральних компонентів (це досягається регулюванням рН середовища або використанням диспергаторів);
- флокулянт треба додавати у вигляді розбавленого розчину за безперервного перемішування системи;
- після введення флокулянта інтенсивність перемішування знизити до мінімуму, щоб забезпечити осадження утворених флокул. Потрібно запобігати утворенню великих, щільних, з відповідною когезією флокул, оскільки від них важко відокремлювати захоплені вкраплені домішки.

Контрольні питання

1. Чому виникають труднощі при видаленні домішок, які зумовлюють каламутність і кольоровість води?
2. Як впливають на дрібні часточки електроліти-коагулятори?
3. У чому полягає суть процесу коагуляційного очищення води?
4. На що вказує седиментаційна стійкість дисперсії?
5. На що вказує агрегативна стійкість дисперсії?
6. Які сили діють між колоїдними часточками?
7. Назвіть правило Шульце-Гарді.
8. Охарактеризуйте електростатичні сили відштовхування часточок?
9. Як виникає подвійний електричний шар?
10. Назвіть потенціали подвійного електричного шару?
11. Яке значення у теорії коагуляції має електрокінетичний потенціал?
12. Як можна змінити структуру подвійного електричного шару?
13. Охарактеризуйте сили притягання часточок?

14. Як визначається енергія взаємодії дисперсних часточок?
15. Як відбувається гетерокоагуляція?
16. Як відбувається взаємна коагуляція?
17. Опишіть механізм очищення води коагулянтами.
18. Назвіть найбільш поширені коагулянти
19. Опишіть дію сульфату алюмінію.
20. Від чого залежить швидкість коагуляції?
21. Як змінюється каламутності води в процесі коагулювання?
22. З яких операцій складається технологія очищення води коагулянтами?
23. Від чого залежить доза коагулянту?
24. Як визначають дозу коагулянта?
25. Опишіть принцип контактної коагуляції.
26. Які речовини є флокулянтами?
27. Опишіть кінетику і механізм флокуляції.
28. Як відбувається флокуляція дисперсій?
29. Які є способи інтенсифікації процесу коагуляції і флокуляції?
30. Як здійснюють роздільне коагулювання?
31. Як здійснюють концентроване коагулювання?
32. Як здійснюють фракційне коагулювання?
33. Як здійснюють переривчасте коагулювання?
34. Яке значення має перемішування при коагулюванні?
35. Що таке селективна флокуляція?

2. ЗМ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ ОЧИЩЕННЯ ВОДИ ВІД ГОМОГЕННИХ ДОМІШОК

Тема 6. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ АДСОРБЦІЙНОГО І ІОНООБМІННОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

- 1. Суть адсорбційного очищення води та сфери його застосування**
- 2. Характеристика адсорбентів та їх регенерація**
- 3. Особливості процесу адсорбції**
- 4. Апаратурне оформлення адсорбційного очищення води**
- 5. Суть іонообмінного методу очищення води і сфери його застосування**
- 6. Особливості іонообмінного процесу**
- 7. Технологія іонообмінної підготовки води**

1. Суть адсорбційного очищення води та сфери його застосування

Адсорбція – процес поглинання одного або кількох компонентів (адсорбату, адсорбтиву) з об'єму фаз на поверхні поділу між ними, наприклад із газу або розчину на поверхні твердого тіла (адсорбенту) або рідини.

Речовину, за допомогою якої відбувається поглинання компонентів (вилучення домішок з водних розчинів), називають *адсорбентом*, а поглинальний компонент (вилучені домішки) - *адсорбатом* (*адсорбтивом*).

Адсорбція - окремий вид сорбції. Якщо сорбція супроводжується перебігом хімічної реакції між сорбентом з поглинальною речовиною, то такий процес називають *хемосорбцією*.

Адсорбція - один із ефективних способів глибокого очищення природних і стічних вод від речовин переважно органічного походження. Зокрема, вона є ефективною для знебарвлення та усунення запахів і присмаків із природних вод. Адсорбцію можна застосовувати для очищення стічних вод від розчинених органічних речовин целюлозно-паперової, хімічної, нафтохімічної, текстильної та інших галузей промисловості. Перевагою цього способу є можливість адсорбції речовин багатоконцентрованих сумішей та висока ефективність очищення слабкоконцентрованих вод. Сорбційні способи очищення доцільно застосовувати для вилучення зі стічних вод цінних розчинених речовин з їх наступною утилізацією і використанням цих вод у системах оборотного водопостачання промислових підприємств.

Розрізняють фізичну, активовану і хімічну адсорбцію. *Фізична адсорбція* зумовлюється взаємним притяганням молекул адсорбату та сорбенту під дією сил Ван дер Ваальса. Адсорбція здійснюється під впливом молекулярних сил поверхні адсорбенту і призводить до зменшення вільної поверхневої енергії. Молекули адсорбенту, наближаючись із об'єму розчину до поверхні поділу фаз, зазнають притягання з боку цієї поверхні. Під час зіткнення з нею притягання врівноважується відштовхуванням, після чого поверхня адсорбенту покривається тонким (адсорбційним) шаром молекул адсорбату. За фізичної адсорбції

молекули адсорбату зберігають свої властивості, а за хімічної адсорбції (хемосорбції) - утворюють поверхневу хімічну сполуку з адсорбентом.

Фізична адсорбція повністю оборотна, має відносно низьку теплоту адсорбції і відбувається з великою швидкістю. За фізичної адсорбції речовина поглинається з парогазової фази, а в разі адсорбції із розчинів процес ускладнюється фізико-хімічною взаємодією адсорбенту та адсорбату.

Активована адсорбція супроводжується взаємодією адсорбенту й адсорбату з утворенням поверхневої сполуки особливого виду, а молекули адсорбенту залишаються в кристалічних ґратках останнього. Активована адсорбція специфічна, необоротна і відбувається повільно. Для активованої адсорбції характерна велика теплота адсорбції, і швидкість процесу помітно зростає з підвищенням температури.

Під час *хімічної адсорбції* на поверхні адсорбенту відбувається хімічна реакція, яка супроводжується виділенням теплоти, еквівалентної теплоті хімічної реакції.

Найчастіше для очищення природних і стічних вод від органічних речовин застосовують процес фізичної адсорбції на вуглецевих сорбентах. За сталої температури фізична адсорбція збільшується зі зростанням концентрації розчину. З підвищенням температури фізична адсорбція зменшується, оскільки внаслідок зростання енергії теплового руху все більша частина молекул адсорбату здатна подолати притягання до поверхні, тобто відбувається десорбція.

Вимірювану на практиці величину адсорбції a зазвичай відносять до одиниці маси адсорбенту (моль/г). Вона залежить від природи адсорбенту та адсорбату, концентрації останнього в об'ємі, температури та величини поверхні адсорбенту S . Оскільки величини S для різних пористих і непористих адсорбентів відрізняються на кілька порядків, то для порівняння користуються абсолютними величинами адсорбції α (ммоль/м²), віднесеними до одиниці поверхні

$$\alpha = \frac{a}{S}. \quad (6.1)$$

Абсолютна величина адсорбції за певних температури і тиску залежить лише від природи й структури поверхні адсорбенту.

Баланс енергетичних взаємодій, які приводять до вибіркової адсорбції органічних речовин з водного розчину, схематично можна подати таким рівнянням:

$$\xi_{a.p} = \xi_a - \xi_p - \xi_{\Gamma}, \quad (6.2)$$

де $\xi_{a.p}$ - енергія адсорбції молекул органічної речовини з розчину;

ξ_a - енергія адсорбційної взаємодії молекул органічної речовини за відсутності молекул води (розчинника) з адсорбентом;

ξ_p - енергія взаємодії молекул води (розчинника) з адсорбентом;

ξ_{Γ} - енергія взаємодії молекул розчиненої речовини з молекулами води в розчині.

Величини ξ_a і ξ_p залежать від структури молекул, що утворюють розчин, і хімічної природи поверхні адсорбенту. За відповідної хімічної будови адсорбентів можна досягти збільшення різниці $\xi_a - \xi_p$ і таким чином посилити вибірковість адсорбції речовин із розчину. Величина ξ_T визначається тільки структурою молекул розчиненої речовини і розчинника. Тому впливати на величину ξ_T можна лише за умови мінімальної гідратації молекул розчинених речовин.

Вибірковість адсорбції органічних речовин з водних розчинів визначає принципову доцільність застосування адсорбційного методу для очищення води. Техніко-економічне обґрунтування застосування цього методу значною мірою залежить від величини *питомої адсорбційної ємності*, тобто максимальної кількості органічних речовин, які можуть бути адсорбовані одиницею маси чи одиницею об'єму адсорбенту. Питома адсорбційна ємність залежить від того, наскільки розвинені поверхні стінок пор адсорбенту. Питомий адсорбційний об'єм для кожного сорбенту - величина стала.

Сорбційне очищення стічних вод доцільно проводити тоді, коли в них містяться переважно ароматичні сполуки, неелектроліти або слабкі електроліти, барвники, ненасичені або гідрофобні (наприклад, хлор або нітрогрупи) аліфатичні сполуки. За вмісту в стічних водах лише неорганічних сполук і нижчих одноатомних спиртів цей спосіб очищення вод не застосовують.

Застосування адсорбційних методів для очищення води від неорганічних речовин зумовлюється питомими витратами на дозу адсорбенту, що забезпечує практично повне вилучення речовини з розчину і співвідношенням об'ємів очищеної води (V_v) і відпрацьованого адсорбенту ($V_{адс}$). Економічно доцільним вважається співвідношення $V_v : V_{адс} > 50$.

Для адсорбентів з насипною масою близько 500 кг/м^3 (середня насипна маса багатьох зразків активованого вугілля і полімерних смол) відповідає доза 10 кг/м^3 води.

Найкращий мікропористий адсорбент з питомим адсорбційним об'ємом $0,4-0,6 \text{ см}^3/\text{г}$ при дозі 10 кг/м^3 може вилучити з водного розчину не більше ніж $0,04-0,06 \text{ м}^3/\text{м}^3$ органічних речовин. За густини органічних сполук від 800 до 1000 кг/м^3 вилучається $4-6 \text{ кг/м}^3$ забруднень. Це і є максимальна концентрація органічних речовин у стічній воді, за якої доцільне адсорбційне очищення води. За молекулярної маси $100-150$ це відповідає молярній концентрації $30-60 \text{ ммоль/л}$.

2. Характеристика адсорбентів та їх регенерація

Для очищення вод як адсорбенти застосовують різні штучні та природні пористі матеріали - попіл, дрібний кокс, торф, силікагелі гелі $(2-6) \cdot 10^{-6} \text{ мм}$.

Де-Бур із співавторами виокремлюють *субмікропори* радіусом $< 0,7 \text{ нм}$, в яких велика питома поверхня. Адсорбенти мають різні за діаметром капілярні канали - пори, їх поділяють на *макропори* (понад $2 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$), *перехідні пори*

($6 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-4}$ мм), *мікропори*. Пори розміром менше ніж 1,5 нм, але більше як 0,5-0,7 нм називають *супермікропорами*. Останні є перехідною ділянкою пористості, впродовж якої характерні ознаки мікропор поступово зникають. Мікропори, розміри яких менші від молекул розчинених речовин, у процесі адсорбції складних молекул участі не беруть. Характер процесу адсорбції визначається розміром пор.

Макропори мають відносно невелику питому поверхню і не впливають на адсорбційну здатність сорбенту. Вони є лише каналами для транспортування сорбованих молекул.

Розміри перехідних пор перевищують розміри сорбованих молекул. У процесі адсорбції на їх поверхні утворюються шари поглиненої речовини заповнивши в одну (*мономолекулярна адсорбція*) або в кілька (*полімолекулярна адсорбція*) молекул.

Мікропори за розміром наближаються до розмірів адсорбованих молекул. Адсорбція останніх призводить до заповнення об'єму мікропор, тому утворення шарів поглинутої речовини на поверхні мікропор не має фізичного смислу.

Адсорбенти характеризуються *поглинальною*, або *адсорбційною*, *здатністю* (активністю адсорбенту), яка визначається концентрацією адсорбтиву в одиниці маси або об'єму адсорбенту. Максимально можливу за цих умов поглинальну здатність адсорбенту умовно називають його *рівноважною активністю*.

Структура адсорбенту значною мірою визначає його питому витрату, отже, впливає на економічність технології адсорбційного очищення води. Для вилучення органічних речовин потрібні адсорбенти з розмірами пор 0,5-10 нм. Як адсорбенти застосовують переважно активоване вугілля та синтетичні полімерні сорбенти. Крім того, використовують мінеральні адсорбенти – оліти, силікагелі, глинисті матеріали та ін. Вони характеризуються різноманітними властивостями і застосуванням. Особливо широко їх використовують для очищення газів та неводних розчинів.

Вуглецеві сорбенти. Високопористе активоване вугілля отримують після сухої перегонки різних карбоновмісних речовин (дерева, кісток) та активації отриманого вугілля для підвищення його пористості. Вугілля активують прожарюванням за температури понад 900°C або іншими способами, наприклад видаленням із пор вугілля смол чи інших продуктів сухої перегонки. Останнє здійснюють екстрагуванням зазначених речовин органічними розчинниками, окисненням киснем повітря тощо. Для збільшення активності вугілля часто перед вуглеванням додають активуючі добавки - розчини кислот, лугів, хлориду цинку та ін.

Застосування вугілля тієї або іншої марки залежить від різновиду процесу адсорбції, в якому його використовують. Недоліком активованого вугілля є його горючість.

Синтетичні полімерні сорбенти. Нині широко використовують синтетичні полімерні адсорбенти, в яких пориста структура може змінюватися за тієї самої хімічної будови залежно від вмісту вихідних компонентів під час синтезу.

При цьому отримують адсорбенти з гідрофобними або гідрофільними властивостями.

Останнім часом освоєно виробництво пористих полімерних адсорбентів на основі стиролу і дивінілбензолу, які можна використовувати для поглинання деяких органічних речовин (нітропохідних, хлоропохідних, аліфатичних та ароматичних вуглеводнів) зі стічних вод. Ці сорбенти відомі під назвою «полісорби».

Полісорби порівняно з активованим вугіллям мають меншу молярну стандартну енергію Гіббса, що пояснюється екрануванням атомами Гідрогену атомів Карбону полімерних ланцюгів каркаса полісорбу. Завдяки меншій енергії адсорбції адсорбована речовина легше вилучається розчинником або після відгонки парою під час регенерації полісорбів. Це має велике значення, якщо в процесі адсорбційного очищення потрібно вилучити й утилізувати цінні органічні речовини для подальшого використання.

Мінеральні сорбенти. Всі мінеральні сорбенти значною мірою гідрофільні. На поверхні цих адсорбентів знаходяться функціональні групи, які утворюють з молекулами води міцні водневі зв'язки. Середня енергія останніх становить близько 30-40 кДж/моль, тоді як органічні речовини утримуються на поверхні адсорбентів зв'язками з енергією 2,4-3,0 кДж/моль. Отже, загальна енергія ξ_a взаємодії молекул органічних сполук, до складу яких входить 6-10 атомів Карбону, з поверхнею адсорбенту становить 24-30 кДж/моль. Порівняння цієї величини із середньою енергією водневих зв'язків свідчить, що молекули органічних речовин не можуть виштовхувати з адсорбційного об'єму гідрофільних мінеральних сорбентів молекули адсорбованої води. Отже, не можна розраховувати на вибіркову адсорбцію органічних речовин з водних розчинів оксидами, гідроксидами та алюмосилікатами, тому їх застосування обмежене.

Вилучення адсорбованої речовини з адсорбенту (десорбція) проводять з метою його **регенерації** та використання адсорбату. Адсорбенти регенерують тоді, коли процес адсорбції здійснюють у замкненому циклі, тобто за умови багаторазового використання адсорбенту.

Усі способи регенерації поділяють на три групи: витіснення, випаровування та окиснення.

Витіснення з адсорбенту поглинених речовин проводять за допомогою речовин, які мають більшу адсорбційну здатність порівняно з поглиненими компонентами (екстракційна адсорбція). Застосування екстракційної адсорбції дає змогу досягти високого ступеня регенерування адсорбентів – активованого вугілля і полісорбів. Проте вартість такого процесу висока, оскільки для вилучення органічних екстрагентів після завершення екстракції потрібні великі витрати теплоти. Тому зазначені витрати мають компенсуватися вартістю рекуперованих продуктів.

Якщо поглинені компоненти мають відносно високу леткість, то їх відганяють із застосуванням **випаровування** (відгонка адсорбованих речовин).

Відгонку адсорбату здійснюють водяною парою за температури кипіння адсорбатів (менше 200°C). При цьому потрібно враховувати їхню стійкість про-

ти розкладання та окиснення за умов десорбції. Цей спосіб регенерації адсорбентів доцільно застосовувати тоді, коли відганяють малорозчинні сполуки. Ефективним є застосування відгонки для десорбції з активованого вугілля або полісорбів вуглеводнів і хлорпохідних. При цьому поєднуються низька розчинність органічних сполук у воді, високий вміст їх в суміші та істотне зниження температури кипіння порівняно з температурою кипіння чистих органічних компонентів. Тому зменшуються витрати теплоти та поліпшується ефективність процесу десорбції.

Для видалення з адсорбенту смолоподібних та інших продуктів, які утворюються внаслідок побічних процесів, застосовують *випалювання (окислювальна регенерація адсорбенту)*. Деструктивну регенерацію активованого вугілля здійснюють окисненням адсорбованих органічних сполук за температури понад 600-800°C. Як окисники використовують водяну пару або кисень за вмісту його в газі-носії менше ніж 5%. При цьому одночасно частково окислюється й активоване вугілля. Слід зазначити, що втрати активованого вугілля зростають з підвищенням температури та збільшенням тривалості процесу, і в більшості промислових установок вони становлять 5-15 %.

Вибір того чи іншого способу регенерації здійснюють на основі техніко-економіко-екологічних обґрунтувань. Часто зазначені вище способи комбінують один з одним

3. Особливості процесу адсорбції

Адсорбція може здійснюватися в статичних або динамічних умовах. У *статичних умовах* часточки рідини не переміщуються щодо часточок сорбенту. Вони рухаються разом з останніми (апарати з пристроями для перемішування). В *динамічних умовах* часточки рідини переміщуються щодо сорбенту (фільтри, апарати з псевдозрідженням шаром).

Відповідно розрізняють статичну і динамічну активність сорбенту. *Статична активність сорбенту* характеризується максимальною кількістю речовини, яка поглинається одиницею об'єму або маси сорбенту до моменту досягнення рівноваги за сталих температури рідина і початкової концентрації речовини. *Динамічна активність сорбенту* – максимальна кількість речовини, поглиненої одиницею об'єму або маси сорбенту до моменту появи сорбованої речовини у фільтраті після пропускання забрудненої води крізь шар сорбенту. Динамічна активність у промислових адсорберах досягає 45-90 % статичної.

Між кількістю речовини, адсорбованої сорбентом і залишеної в розчині, в розбавлених розчинах настає рівновага, яка підпорядковується закону розподілу. Сорбція – процес зворотний, тобто адсорбована речовина (сорбат) може переходити із сорбенту знову в розчин. За однакових умов швидкість перебігу прямого (сорбції) і зворотного (десорбції) процесів пропорційні концентрації речовини в розчині та на поверхні сорбенту. Тому на початку сорбції, тобто за максимальної концентрації речовини в розчині, швидкість сорбції також максимальна. У міру підвищення концентрації розчиненої речовини на поверхні сорбенту збільшується кількість сорбованих молекул, які повертаються назад у розчин. Якщо кількість сорбованих із розчину за одиницю часу молекул дорів-

нює кількості молекул, які надходять з поверхні сорбенту в розчин концентрація розчину стає сталою і називається *рівноважною*.

Якщо після досягнення адсорбційної рівноваги дещо збільшити концентрацію забрудників у розчині, то сорбент може вилучити з нього деяку кількість розчиненої речовини. Проте порушена таким чином рівновага буде відновлюватися лише до повного використання адсорбційної ємності (здатності) певного сорбенту. Після цього підвищена концентрація речовини в розчині не змінює величини адсорбції.

Процес адсорбційної рівноваги відбувається за таких умов стандартного стану:

- концентрація рівноважного розчину настільки мала, що молекули речовини не взаємодіють між собою, а їх взаємодія з молекулами води майже не впливає на структуру розчинника;
- концентрація адсорбованих молекул органічної речовини настільки мала, що вони взаємодіють лише з адсорбентом і молекулами води, які їх оточують, а не між собою. За цих умов коефіцієнти активності всіх компонентів розчину дорівнюють одиниці. Відхилення умов експерименту від стандартних враховують відповідними відхиленнями від одиниці коефіцієнтів у рівнянні ізотерми адсорбції, яка аналітичне описується рівнянням Фрейндліха або Ленгмюра.

Рівняння Ленгмюра засноване на розробленій теорії мономолекулярної адсорбції, в основу якої покладені наступні постулати.

1. Адсорбція є локалізованою, тобто молекули адсорбтиву нездатні переміщатися на поверхні адсорбенту.
2. Адсорбція молекул адсорбтиву відбувається на активних центрах.
3. Унаслідок малого радіусу дії адсорбційних сил кожен активний центр адсорбуючи молекулу адсорбтиву стає вже нездібним до подальшої адсорбції. В результаті на поверхні адсорбенту може утворитися тільки мономолекулярний шар адсорбтиву.
4. Адсорбовані молекули утримуються активними центрами тільки протягом певного проміжку часу. Через деякий час в результаті флюктуацій кінетичної енергії молекули відриваються від поверхні адсорбенту і переходять в об'єм. Замість цих молекул активні центри можуть адсорбувати нові молекули, які у свою чергу потім десорбуються і так далі
5. Відсутні сили взаємодії між адсорбованими молекулами.

Виходячи з цих положень, Ленгмюр зміг дати загальне рівняння ізотерми адсорбції, придатне для опису адсорбції як газів, так і розчинених речовин.

$$a = m \frac{n \cdot C_{\text{рівн}}}{1 + n \cdot C_{\text{рівн}}} \quad (6.3)$$

де $C_{\text{рівн}}$ - рівноважна концентрація;

n - константа, залежна від виду адсорбтиву і адсорбенту, а також температури.

m - константа, залежна від виду адсорбтиву і адсорбенту.

Графічний вираз цього рівняння приведений на рис. 6.1.

На ізотермі можна виділити три характерні ділянки. Початкова майже прямолінійна ділянка, що круто піднімається, вказує на те, що при малих концентраціях величина питомої адсорбційної здатності прямо пропорційна цим концентраціям. Це відповідає в значній мірі ще вільній поверхні адсорбенту.

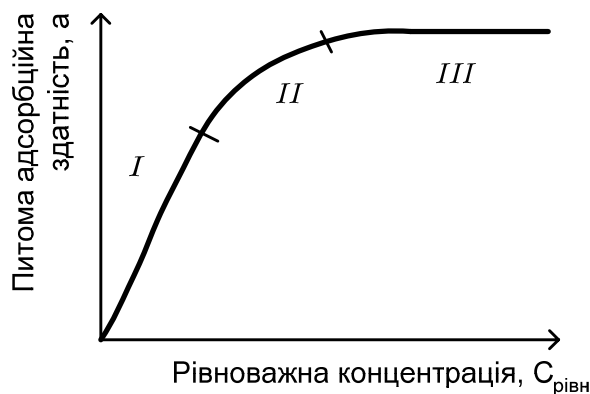


Рисунок 6.1 – Ізотерма адсорбції Ленгмюра

Майже горизонтальна ділянка, яка відповідає великим концентраціям, відповідає поверхні адсорбента, повністю насиченою адсорбтивом. Величина питомої адсорбційної здатності в цьому випадку не залежить від рівноважної концентрації адсорбтиву в розчині, що свідчить про утворення на поверхні мономолекулярного шару.

Середня ділянка ізотерми відповідає проміжним ступеням заповнення поверхні.

Характер зображення кривої ізотерми можна прослідкувати і при аналітичному дослідженні її рівняння. Так, при малих рівноважних концентраціях, коли твір $n \cdot C_{\text{рівн}}$ значно менше одиниці і цим твором в знаменнику можна нехтувати, рівняння (6.3) набере вигляду:

$$a = m \cdot n \cdot C_{\text{рівн}} \quad (6.4)$$

Замінюючи $(m \cdot n)$ одним коефіцієнтом адсорбції $K_{\text{адс}}$, отримаємо рівняння, яке носить назву рівняння Генрі

$$a = K_{\text{адс}} \cdot C_{\text{рівн}} \quad (6.5)$$

Цим рівнянням є рівняння прямої лінії, що відповідає початковій ділянці ізотерми Ленгмюра.

При високих рівноважних концентраціях $n \cdot C_{\text{рівн}}$ значно більше одиниці і рівняння (6.3) можна представити так:

$$a = \frac{m \cdot n \cdot C_{\text{рівн}}}{n \cdot C_{\text{рівн}}} = m \quad (6.6)$$

Таким чином, ізотерма адсорбції при високих рівноважних концентраціях перетворюється на пряму лінію, паралельну осі порівняння, а це свідчить про

досягнення питомою адсорбційною здатністю максимальної величини (межі адсорбції) тобто

$$m = a_{\max},$$

а рівняння (6.3) можна записати в наступному вигляді

$$a = a_{\max} \frac{n \cdot C_{\text{рівн}}}{1 + n \cdot C_{\text{рівн}}} \quad (6.7)$$

Межа адсорбції відповідає кількості адсорбтиву, що доводиться на одиницю поверхні при граничній упаковці її молекул в мономолекулярному шарі.

Адсорбція речовин протікає в три послідовні стадії:

- ◆ зовнішня дифузія молекул адсорбтиву через рідинну плівку, що оточує частинки адсорбенту, до його поверхні;
- ◆ внутрішня дифузія по порах частинок адсорбенту;
- ◆ власне адсорбція молекул.

Кінетику адсорбції визначає найбільш поволі протікаюча стадія. За відсутності перемішування це може бути перша, при забезпеченні достатньої турбулентності швидкість адсорбції може визначатися внутрішньодифузійним перенесенням адсорбтиву.

4. Апаратурне оформлення адсорбційного очищення води

Апаратурне оформлення адсорбційного процесу очищення води передбачає використання апаратів з нерухомим шаром адсорбенту, з пневматичним або механічним переміщенням та псевдозрідженим («киплячим») шаром.

Найпростішими є апарати зі щільним нерухомим шаром сорбенту, крізь який фільтрується очищувана вода. Швидкість фільтрування залежить від концентрації очищуваних речовин у воді і змінюється від 1 до 6 м/год. Величина зерен сорбенту становить 1,5- 5 мм. Рух води може здійснюватися як зверху вниз, так і знизу вгору. В останньому випадку процес відбувається краще, оскільки адсорбційна колона рівномірніше заповнюється по всьому перетину і відносно легко витісняються бульбашки повітря або газів, які потрапляють разом із водою.

У колоні шар зерен сорбенту поміщають на решітку з отворами 5-10 мм і кроком 10- 20 мм. На решітку насипають підтримувальний шар дрібного щебеню та крупного гравію заввишки 400-500 мм, що запобігає провалюванню зерен сорбенту і забезпечує рівномірний розподіл води по всьому перетині. Для запобігання винесення сорбенту зверху накривають шаром гравію, потім шаром щебеню і решіткою.

Процес десорбції здійснюють за допомогою хімічних розчинників або водяної пари.

Ці апарати здебільшого використовують для локального очищення стічної води з подальшою утилізацією цінних інгредієнтів. Їх також застосовують на потужних установках для очищення загальнозаводських промислових стічних вод та для доочищення біологічно очищених стічних вод.

Зазвичай адсорбційна установка має кілька паралельно працюючих секцій, що складають три-п'ять послідовно розміщених фільтрів. Головний фільтр після досягнення граничного насичення відключають на регенерацію, а очищувана вода надходить у наступний фільтр. Після регенерації адсорбенту головний фільтр включається в схему очищення як останній ступінь.

Процес адсорбції в статичних умовах істотно інтенсифікується внаслідок інтенсивного перемішування очищуваної води з адсорбентом упродовж певного проміжку часу і наступного відокремлення сорбенту від води відстоюванням, фільтруванням тощо. За послідовного подавання нових порцій сорбенту в очищувану воду можна очистити її практично до будь-якої концентрації.

Апарати з примусовим перемішуванням здебільшого використовують для очищення води порошкоподібним активованим вугіллям, вартість якого значно менша, ніж гранульованого адсорбенту, крім того, значно збільшується швидкість сорбції, що зумовлюється зменшенням внутрішньодифузійного опору. Перемішування може здійснюватися за допомогою механічних, пневматичних або гідравлічних перемішувальних пристроїв. Для механічного перемішування застосовують пропелерні, лопатеві або турбінні мішалки.

Для розрахунку адсорбційних апаратів з перемішувальними пристроями використовують рівняння матеріального балансу.

Якщо в очищеній воді високий вміст дрібнодисперсних завислих часточок, які можуть замулювати сорбенти, а також у разі, коли рівновага встановлюється повільно, слід застосовувати процес із псевдозрідженням («киплячим») шаром сорбенту. Псевдозріджування шару настає після підвищення швидкості потоку очищуваної води, що проходить знизу вгору, до такої величини, за якої зерна шару починають інтенсивно й хаотично рухатися в його об'ємі, зберігаючи сталу для цієї швидкості висоту. Ці апарати дають змогу використовувати адсорбент малих розмірів (0,2-1,0 мм), мають невеликий гідравлічний опір шару і велику рухливість зерен адсорбенту, що сприяє проведенню безперервного процесу адсорбції та створенню надійної конструкції апаратів великої потужності. Завдяки оновленню відпрацьованого активованого вугілля в шарі через спеціальний патрубок у вуглеушільнювач здійснюється безперервна робота адсорбера за сталої висоти шару адсорбенту. Для забезпечення сталої рушійної сили процесу та забезпечення рівномірного перебування часточок адсорбенту в шарі застосовують секціонування «киплячого» шару.

Важливим показником роботи апаратів із псевдозрідженням шаром адсорбенту є відносна пористість

$$\varepsilon_{\text{відн}} = 1 - \frac{V_{\text{ад}}}{V_{\text{кш}}}, \quad (6.8)$$

де $V_{\text{ад}}$ - об'єм часточок адсорбенту;

$V_{\text{кш}}$ - об'єм «киплячого» шару.

У циліндричних апаратах замість показника «відносна пористість» використовують показник «відносне розширення шару», який дорівнює відношенню висот псевдозрідженого і нерухомого шарів $H_{\text{пш}}/H_{\text{нш}}$, оптимальна величина

якого становить 1,5. За величини часточок активованого вугілля 0,25-1 мм швидкість потоку очищуваної води становить 7-10 м/год.

Нині переважно застосовують циліндричні односекційні адсорбери – колони заввишки близько 4 м. Залежно від діаметра колони конусне днище має центральний кут 30-60°. Безпосередньо над конусним днищем розміщують розподільну решітку з отворами 5-10 мм і кроком отворів близько 10 мм, на яку завантажують активоване вугілля. Висота нерухомого шару досягає 2,5-2,7 м.

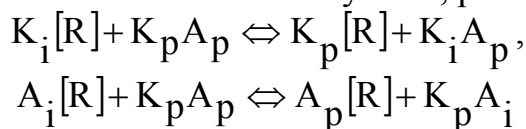
Десорбція сорбованих речовин може здійснюватися одним із трьох описаних вище способів.

5. Суть іонообмінного методу очищення води і сфери його застосування

Іонообмінні процеси, які застосовують у водопідготовці та водоочищенні, ґрунтуються на вибіркового поглинанні одного або кількох компонентів з водних розчинів за допомогою іонітів. Іоніти – тверді, майже нерозчинні у воді та органічних розчинниках матеріали, що мають іонообмінні властивості.

До складу іонітів входять функціональні групи, здатні до іонізації та обміну з електролітами. В результаті іонізації функціональних груп утворюються фіксовані іони, які закріплені на каркасі й не переходять у розчин, та протиіони (обмінні іони). Кількість протиіонів еквівалентна кількості фіксованих іонів. Останні здатні переходити в розчин й обмінюватися з розчину на еквівалентну кількість інших іонів, що мають заряд з тим самим знаком.

Обмін між іонітами і водним розчином зазвичай здійснюється з перебігом хімічних реакцій між іонітом та хімічними сполуками, розчиненими у воді:



де $[R]$ - каркас фіксованих іонів іоніту;

K_i , A_i - обмінні іони іоніту;

$K_p A_p$ - розчинена у воді сполука з катіоном K_p і аніоном A_p .

Отже, до складу іоніту входять матриця, фіксовані іони та протиіони.

Іоніти за типом іоногенних груп у їх складі поділяють на нерозчинні кислоти – катіоніти і нерозчинні основи – аніоніти. Згідно ступеню іонізації, іоніти поділяють на сильно- і слабокислотні катіоніти та сильно- і слабоосновні аніоніти. До сильнокислотних належать катіоніти, які містять, наприклад, сульфогрупи, до слабокислотних – катіоніти, що містять карбоксильні, сульфгідрильні та інші групи. До складу сильноосновних аніонітів входять групи амонієвих або сульфонієвих основ, а до слабоосновних – аміногрупи з різним ступенем заміщення. Іоніти одночасно можуть містити різні кислотні та різні основні групи. Такі іоніти називають поліфункціональними (на відміну від монофункціональних, що містять лише один вид функціональних груп).

Катіоніти здатні до обміну катіонів своїх іоногенних груп на катіони розчинених солей або водневі іони кислот.

Аніоніти обмінюють аніони своїх іоногенних груп на аніони солей або кислот, що знаходяться в розчині.

Іонообмінну здатність іонітів характеризують статичною і динамічною обмінною ємністю іоніту (відповідно СОЄ і ДОЄ).

Статична обмінна ємність - це кількість функціональних іоногенних груп, що припадають на одиницю маси або об'єму іоніту. За динамічних умов, тобто під час фільтрування розчину крізь шар іоніту до проскакування у фільтрат іонів, які вилучаються, використовується лише частина статичної ємності іоніту – так звана *динамічна обмінна ємність* до проскакування (ДОЄ). Після проскакування іонів у розчин концентрація їх у фільтраті поступово підвищується і досягає вихідної концентрації цих іонів у розчині. При цьому ємність іоніту досягає *повної динамічної ємності* (ПДЄ). Оскільки динамічна ємність залежить від концентрації іонів у воді та швидкості фільтрування води, коефіцієнта масообміну і довжини зони масообміну, вона також не дорівнює статичній ємності.

За природою матриці іоніти поділяють на неорганічні (мінеральні), органічні, природні та штучні (синтетичні). Природні мінеральні катіоніти належать до групи алюмосилікатів - цеоліти, глини, глауконіти (залізоалюмосилікати калію) та ін. До природних мінеральних аніонітів належать, наприклад, апатити або гідроксоapatити. Обмінна ємність цих іонітів невелика. В обмін вступає переважно зовнішня поверхня часточок іоніту. До синтетичних мінеральних іонітів належать слабкокислотні алюмосилікати - пермутити. Синтетичні мінеральні іоніти набухають у воді, після чого всі їхні іоногенні групи зерен беруть участь у іонному обміні.

Природними іонітами органічного походження є гумінові кислоти ґрунтів, гумінові кислоти вугілля, особливо бурого. Вони є слабкокислотними поліелектролітами. Для посилення кислотних властивостей і обмінної ємності вугілля проводять його сульфатацію у надлишку олеуму. Сульфовугілля є найдешевшим поліелектролітом, що має сильно- і слабкокислотні групи. У нейтральному середовищі об'ємна ємність іонітів невелика. Вони також характеризуються малими хімічною стійкістю і механічною міцністю.

Найбільше значення мають синтетичні полімерні іоніти (іонообмінні смоли), які мають високу поглинальну здатність, механічну міцність та хімічну стійкість. Полімерні іоніти - це аморфні полімери із сітчастою структурою. Іоногенні групи надають їм гідрофільності. Смоли набухають у воді, причому величина набухання їх визначається структурою полімеру, типом і концентрацією іоногенних груп у ньому та складом розчину електроліту.

За дисперсністю й зовнішнім виглядом іоніти бувають порошкоподібні, зернисті, гранульовані, формовані, волокнисті, рідкі; за ступенем пористості – гелеві, ізопористі, макропористі (мезопористі); за типом і знаком протиіонів – катіоніти (обмінюють катіони), аніоніти (обмінюють аніони), амфоліти (залежно від умов середовища обмінюються як катіони, так і аніони).

За типом протиіонів катіоніти бувають у водневій (Н-формі), сольовій (натрієвій, кальцієвій та ін.) і змішаній, аніоніти – в гідроксидній (ОН-формі),

сольовій (сульфатній, хлоридній та ін.) і змішаній, а амфоліти – у воднево-гідроксильній, воднево-сольовій, гідроксильно-сольовій і сольовій формах.

Іонообмінні процеси застосовують для зм'якшення, опріснення і знесолення води, очищення стічних вод та різних розчинів, вловлювання і концентрування цінних металів із розбавлених водних розчинів, розділення суміші речовин у розчині, вловлювання і концентрування радіоактивних іонів, коригування мінерального складу очищених стічних вод у системах оборотного водопостачання тощо. Здебільшого іонообмінні процеси використовують для опріснення і знесолення природних або стічних вод із загальним солевмістом до 3 г/дм³ та вмістом органічних речовин не більше ніж 10 г/дм³ (10-30 мг О₂/м³ перманганатної окисності). Розроблені методи вилучення і розділення різних іонів. Іоніти можна використовувати як сильнополярні поглиначі, здатні вилучати органічні речовини з розчинів із низькою діелектричною проникністю.

Процес *регенерації* іонообмінних смол є оберненим до процесу сорбції іонів з очищуваної води і полягає у відновленні початкової іонної форми смоли. Регенерацію іонітів здійснюють хімічним (реагентним), термохімічним і електрохімічним способами. Найуніверсальнішим і найефективнішим є хімічний спосіб регенерації, для здійснення якого застосовують розчини мінеральних кислот, лугів, солей та органічні розчинники.

Регенерацію катіонітів проводять промиванням кислотою (якщо Н-катіоніт) або розчином хлориду натрію (якщо Na-катіоніт).

Регенерація слабкоосновних аніонітів відбувається фільтруванням крізь шар аніоніту 2-4 %-х водних розчинів NaOH, Na₂CO₃ або NH₄OH.

Відношення витрати реагенту, потрібного для досягнення заданого ступеня регенерації іоніту, до теоретичної витрати (в еквівалентах), яка відповідає повній ємності певної маси іоніту, називається питомою витратою реагенту на регенерацію.

Кількісну характеристику ефективності регенерації визначають за коефіцієнтом розподілу іонів і ступенем регенерації іоніту.

З метою підвищення економічної ефективності іонообмінного процесу та запобігання забрудненню довкілля регенераційні розчини потрібно утилізувати. Для цього використовують різні способи. Для регенерації іонітів пропонують використовувати реагенти, які в основному виробництві можуть бути сировиною або допоміжним матеріалом. У цьому разі регенераційні розчини можуть бути повернені в основне виробництво без спеціальної підготовки. Регенерацію іоніту можна здійснювати також розчинами реагентів, які є відходами на цьому виробництві, з подальшим подаванням його на змішування з основним потоком відходів виробництв.

Оброблення регенераційних розчинів можна здійснювати також хімічними, фізичними або біологічними агентами. З хімічних агентів використовують окисники, осаджувачі, газоутворювачі, іоніти тощо; з фізичних - низькі й високі температури, електричний струм, УФ-випромінювання та ін. Найбільшого ефекту досягають тоді, коли відновлюють регенерувальний розчин з одночасною утилізацією вилучених домішок. Коли цього зробити не вдається, регенерувальний розчин ізолюють від довкілля.

6. Особливості іонообмінного процесу

Кінетика іонообмінного процесу очищення води, як і будь-якого іншого гетерогенного хімічного процесу, що здійснюється на межі поділу фаз, включає такі основні стадії:

- ▶ надходження іонів з водного розчину до зовнішньої поверхні зерен іоніту (зовнішня дифузія іонів забрудника);
- ▶ перенесення іонів усередині зерна до іоногенних функціональних груп (внутрішня дифузія);
- ▶ хімічна реакція іонного обміну;
- ▶ перенесення протиіонів функціональних груп, що витискуються, до поверхні зерен іоніту (внутрішня дифузія протиіонів);
- ▶ перенесення протиіонів від поверхні іоніту в об'єм розчину (зовнішня дифузія протиіонів).

Швидкість усього цього процесу визначає найповільніша стадія.

Хімічна реакція іонного обміну (стадія 3) відбувається швидко, тому загальна швидкість процесу лімітується зовнішньою або внутрішньою дифузією.

Якщо лімітуючою стадією є зовнішня дифузія, то іонообмінний процес можна інтенсифікувати підвищенням швидкості протікання очищуваної води, застосуванням дрібніших зерен іоніту та підвищенням температури розчину.

Якщо лімітуючою стадією є гелева (внутрішня) дифузія, то швидкість обміну не залежить від концентрації іонів які видаляють, і відповідно від швидкості фільтрування або переміщування води. Гелева дифузія зазвичай спостерігається під час регенерації іонітів та очищення стічних вод, у яких концентрація сорбованих іонів понад $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Під час очищення природних і стічних вод з концентрацією сорбованих іонів $0,003\text{--}0,1 \text{ моль/дм}^3$ здебільшого спостерігається змішана кінетика обміну, для якої кількісну теорію поки що не встановлено.

Якщо лімітуючою стадією іонного обміну є внутрішня дифузія, то процес можна інтенсифікувати підвищенням швидкості пропускання очищуваної води і збільшенням концентрації сорбованих іонів. Для цього застосовують іоніти з великою пористістю і набряканням та меншим розміром зерен.

Обробляючи іоніт потоком води (динамічні умови), можна звести вміст інших іонів у іоніті практично до нуля. Динамічні умови можна здійснити фільтруванням очищуваної води крізь стаціонарний шар зернистого іоніту в напрямі знизу вгору і навпаки, крізь гідродинамічно затиснутий шар іоніту, крізь завислий шар іоніту або крізь шар іоніту, що переміщується протитечею.

Гідродинамічні характеристики іоніту залежать від його щільності, порозності та гідравлічного опору. Останній залежить від розміру і форми зерен іоніту, його іонної форми, щільності набряклих зерен тощо. Властивості потоку очищуваної води крізь шар іоніту визначаються його в'язкістю, густиною і швидкістю.

7. Технологія іонообмінної підготовки води

Іонообмінне очищення води здійснюють в апаратах періодичної (фільтрах) або безперервної дії.

Апарат іонообмінної підготовки води - це закритий циліндричний резервуар з розміщеним біля днища щілинним дренажним пристроєм, який сприяє рівномірному розподілу води по всьому перетину фільтра. Висота шару завантаження іоніту становить 1,5-2,5 м. Фільтр може працювати за паралельно-течійною схемою (у разі подавання очищуваної води і регенерувального розчину зверху) і за протитечійною схемою (очищувана вода подається знизу, а регенераційний розчин - зверху).

Катіони вилучають у фільтрах, заповнених катіонітом у Н-, Na- або NH_4 -формах. Від аніонів воду очищують за допомогою аніонітів в OH -, HCO_3^- або Cl -формі.

Якщо катіоніт був у Н-формі, то всі катіони в очищуваній воді заміщуються на іони Н, тобто іони водню переходять у фільтрат, надаючи йому кислу реакцію. Якість роботи Н-катіонітового фільтра контролюють за кислотністю або концентрацією катіонів Na^+ у фільтраті. У разі наближення катіонів Na^+ до нижніх шарів фільтра вони з'являються у фільтраті, після чого роботу Н-катіонітового фільтра припиняють. Фільтр відключають за появи у воді іонів Na^+ у певній концентрації.

Під час OH -аніонування на сильноосновному аніоніті всі аніони очищуваної води заміщуються на іони OH^- . Фільтр зазвичай розміщують після Н-катіонітового фільтра з метою попередження осадження на поверхні зерен аніоніту часточок гідроксиду магнію. Останні можуть з'явитися у фільтраті Н-фільтра, якщо його завантаження було недостатньо відрегеноване, і закупорювати пори аніоніту.

Під час роботи фільтрів у результаті переходу іонітів з однієї форми на іншу вони частково руйнуються, внаслідок чого зростає гідравлічний опір. Тому після завершення стадії обміну проводять розпушування шару аніоніту, що сприяє видаленню подрібнених часточок, і шар стає пухкішим. Потім розпушений іоніт регенерують. Тривалість регенерації завжди менша від робочої стадії обміну.

Після завершення регенерації іоніти відмивають від продуктів регенерації і регенерувального агента в промивній воді. Режим кожної стадії роботи фільтра має забезпечити ефективність очищення води. Одним з істотних показників, що визначають ефективність процесу фільтрування, є швидкість фільтрування очищуваної води крізь шар іоніту.

Згідно з необхідною глибиною знесолення води проектують одно-, дво- і триступінчасті установки.

У схемах глибокого знесолення води застосовують фільтри змішаної дії (ФЗД), які складаються із суміші Н-катіоніту та OH -аніоніту. ФЗД мають розподільні пристрої для подавання знесоленої води і регенераційних розчинів, а також дренажною системою і спеціальним проміжним колектором, розміщеним на межі поділу аніоніт - катіоніт. На днищі ФЗД знаходиться система для подавання стисненого повітря і перемішування іонітів після регенерації.

Контрольні питання

1. Дайте визначення процесу адсорбції.

2. Які домішки виділяють за допомогою адсорбції?
3. Як відбувається фізична адсорбція?
4. Як відбувається активована адсорбція?
5. Як відбувається хімічна адсорбція?
6. На що впливає питома адсорбційна ємність?
7. Які матеріали можуть бути застосовані як адсорбенти?
8. Які пори мають адсорбенти?
9. Охарактеризуйте вуглецеві сорбенти.
10. Охарактеризуйте синтетичні полімерні сорбенти.
11. Охарактеризуйте мінеральні сорбенти.
12. Для чого проводять регенерацію сорбентів?
13. Назвіть способи регенерації сорбентів?
14. Охарактеризуйте особливості процесу адсорбції.
15. Що характеризує статична активність сорбенту?
16. Що характеризує динамічна активність сорбенту?
17. Коли настає рівновага при адсорбції?
18. Які постулати покладені в основу теорії мономолекулярної адсорбції?
19. Охарактеризуйте ізотерму адсорбції Ленгмюра.
20. Які стадії виділяють при адсорбції речовин?
21. Які апарати застосовують для адсорбційного очищення води?
22. Як працюють апарати зі щільним нерухомим шаром сорбенту?
23. Як працюють апарати з примусовим перемішуванням сорбенту?
24. Як працюють апарати із псевдозрідженим («киплячим») шаром сорбенту?
25. Як застосовують іонообмінні процеси у водопідготовці та водоочищенні?
26. Яку будову мають іоніти?
27. Охарактеризуйте катіоніти.
28. Охарактеризуйте аніоніти.
29. Що характеризує статична обмінна ємність іоніту?
30. Що характеризує динамічна обмінна ємність іоніту?
31. Що характеризує повна динамічна ємність іоніту?
32. Як проходить процес регенерації іонообмінних смол?
33. Як можна утилізувати відпрацьовані регенераційні розчини?
34. Охарактеризуйте особливості іонообмінного процесу.
35. Опишіть технологію іонообмінної підготовки води.

Тема 7. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ БАРОМЕМБРАННИХ ТЕХНОЛОГІЙ

2. Характеристика баромембранних процесів

2. Види та характеристики мембран

3. Вплив технологічних параметрів на мембранні процеси

1. Характеристика баромембранних процесів

Сучасні мембранні технології, вживані для водопостачання і водовідведення, розділяють на мікрофільтрацію, ультрафільтрацію, нанофільтрацію і зворотний осмос.

На відміну від традиційних методів, що вимагають великих площ, багатокрокової технології обробки, значної кількості експлуатаційного персоналу, мембранні технології мають наступні переваги:

1) компактність устаткування (наприклад, один ультрафільтраційний модуль діаметром 25 мм і завдовжки 1700 мм має продуктивність від 2,5 до 7 м³/год);

2) простота нарощування потужностей зважаючи на модульну конструкцію устаткування;

3) надійна бар'єрна фільтрація;

4) достатньо низьке енергоспоживання;

5) можливість отримання якісної фільтрації на одному кроці обробки води;

6) отримання питної і технічної води з морської;

7) мінімальне використання реагентів;

8) можливість повної автоматизації процесів обробки і контролю якості води;

9) технологія, що бурхливо розвивається (поява нових механічно і хімічно стійких мембран).

Суть всіх мембранних методів полягає у фільтруванні оброблюваної води під певним тиском через фільтруючі елементи, що мають різну ступінь затримання забруднень (таблиця 7.1).

Зворотний осмос

Спосіб зворотного осмосу полягає у фільтруванні розчинів під тиском крізь напівпроникні мембрани, які пропускають розчинник (воду) і повністю або частково затримують молекули або іони розчинених речовин. Цей спосіб ґрунтується на явищі осмосу - спонтанного проникнення розчинника (води) крізь напівпроникну мембрану в розчин (рис. 7.1, а). Тиск, за якого встановлюється рівновага (рис. 7.1, б), називається осмотичним. Якщо з боку розчину прикласти тиск, який перевищує осмотичний, то розчинник буде переноситися у зворотному напрямі (рис. 7.1, в). Цей процес називають *зворотним осмосом*.

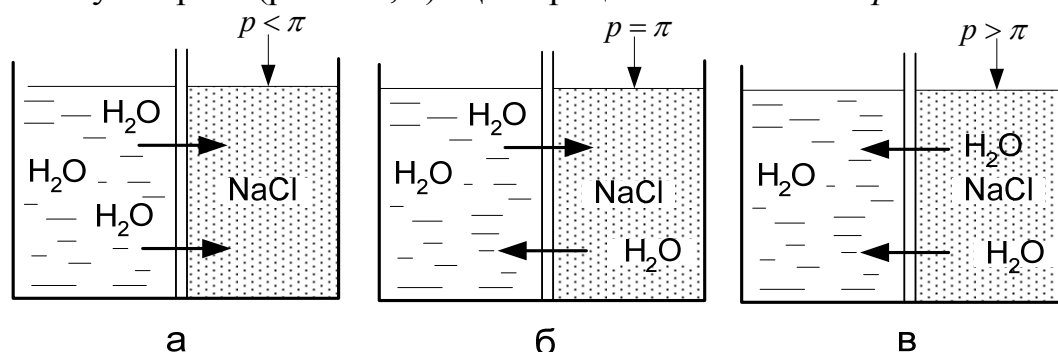


Рисунок 7.1 – Схема виникнення зворотного осмосу

Рушійну силу процесу зворотного осмосу в разі ідеальної напівпроникної мембрани визначають за формулою

$$\Delta p = p - \pi_1, \quad (7.1)$$

де p - надлишковий (робочий) тиск над вихідним розчином;

π_1 - осмотичний тиск розчину.

Таблиця 7.1 - Основні параметри і характеристики різних видів баромембранної фільтрації

<i>Характеристика</i>	<i>Мікро-фільтрація</i>	<i>Ультра-фільтрація</i>	<i>Нано-фільтрація</i>	<i>Гіпер-фільтрація</i>
<i>Матеріал</i>	Поліамід, поліпропілен, полісульфон, кераміка	Целюлоза, полісульфон, кераміка	Целюлоза, тонкоплівкові композитні матеріали	Целюлоза, тонкоплівкові композитні матеріали, полісульфон
<i>Розмір пор (мікрон)</i>	0,01-1	0,002-0,1	0,0001-0,002	<0,0001
<i>Робочий тиск (бар)</i>	<2	1,5-7	3,5-20	15-70
<i>Видалення завислих часток</i>	да (дуже дрібні часточки, крупні колоїди, емульсії)	так (колоїди)	так	так
<i>Видалення розчинених органічних речовин</i>	ні	так	так	так
<i>Видалення розчинених неорганічних речовин</i>	ні	ні	20-85%	95-99%
<i>Видалення мікроорганізмів</i>	цисти простіших, великі бактерії, водорості	цисти простіших, бактерії, водорості, віруси	всі мікроорганізми	всі мікроорганізми
<i>Ефект осмотичного тиску</i>	ні	невеликий	помірний	високий
<i>Здатність до концентрування осадів</i>	висока	висока	помірна	помірна
<i>Хімічний склад вод</i>	не змінюється	не змінюється	змінюється	змінюється
<i>Стійкість мембрани</i>	висока	висока	помірна	помірна

Однак на практиці напівпроникні мембрани не мають ідеальної напівпроникності, і тому крізь мембрану проникає деяка кількість розчиненої речовини. В цьому разі рушійну силу процесу визначають за формулою

$$\Delta p = p - (\pi_1 - \pi_2) = p - \Delta \pi, \quad (7.2)$$

де π_2 - осмотичний тиск фільтрату, який проник крізь мембрану.

Для розрахунку осмотичного тиску Вант-Гоффа запропонував використовувати рівняння стану ідеального газу

$$\pi = c \cdot R \cdot T, \quad (7.3)$$

де c - молярна частка розчиненої речовини;

R - універсальна газова стала;

T - абсолютна температура розчину, К.

Проте для багатьох розчинів обчислення осмотичного тиску за рівнянням (7.3) призводить до значних похибок. Тому в нього вводять поправкові коефіцієнти

$$\pi = i \cdot c \cdot R \cdot T, \quad (7.4)$$

де $i = 1 + \alpha'$ - коефіцієнт Вант-Гоффа;

α' - ступінь дисоціації розчиненої речовини.

Для сильних електролітів, які повністю дисоціюють на іони, осмотичний тиск розчинів визначають за формулою

$$\pi = \gamma \cdot \Phi \cdot c \cdot R \cdot T, \quad (7.5)$$

де γ - число іонів, що утворюються під час дисоціації однієї молекули електроліту;

Φ - фактичний осмотичний коефіцієнт $i = \gamma \cdot \Phi'$.

Робочий тиск у зворотноосмотичному процесі значно перевищує осмотичний, оскільки потужність процесу визначається різницею тисків. Так, для опріснення морської води за вмісту солей 3,5% робочий у зворотноосмотичному апараті становить 7-8 МПа, тоді як осмотичний тиск цієї води досягає 2,45 МПа. Потреба застосування високих робочих тисків, які можуть досягати 10-25 МПа для очищення та опріснення концентрованих розчинів, є значним обмеженням використання зворотного осмосу, незважаючи на низькі питомі витрати (у 8-10 разів менші порівняно з дистиляцією).

Істотним недоліком зворотного осмосу є також явище концентраційної поляризації, яке полягає у значному збільшенні концентрації розчиненої речовини в тонкому примембранному шарі порівняно з концентрацією в об'ємі розчину. Недоліком цього процесу є потреба попереднього багатостадійного очищення розчинів від завислих, колоїдних часточок, мікроорганізмів, солей твердості та малорозчинних сполук.

Незважаючи на певні недоліки, спосіб зворотного осмосу застосовують для опріснення мінералізованих природних і стічних вод. Перевагою зворотного осмосу є те, що він відбувається без фазових перетворень і енергія здебільшого витрачається на створення підвищеного тиску над розчином та його продавлювання крізь мембрану. При цьому витрати енергії мінімальні.

Установки зворотного осмосу бувають періодичної і безперервної дії. В установках періодичної дії опріснювана вода циркулює у замкненому контурі (із ємкості вихідної води за допомогою насоса через мембранний апарат і знову в ємкість вихідної води) до досягнення заданої концентрації солей у воді. В установках безперервної дії опріснювана вода проходить крізь мембранний апарат один раз і виходить з установки із певною концентрацією розчиненої речовини. Іноді застосовують комбіновані установки, так звані припливно-циркуляційні, в яких одна частина опрісненої води з відповідним вмістом солей подається споживачеві, а інша - повертається у вихідний розчин.

Баромембранні установки мають відповідати таким вимогам:

- корозійна стійкість, стабільність і герметичність за високого тиску;
- швидкість і зручність монтажу та демонтажу під час ремонту й транспортування;
- компактність і простота в обслуговуванні, можливість ефективного промивання та регенерації мембран;
- високі гідродинамічні характеристики;
- запобігання процесам відкладання осадів та гелеутворення;
- регулювання температури очищуваної води.

Ультрафільтрування

Процес ультрафільтрування здійснюється під дією різниці тиску 0,05-0,5 МПа з обох боків мембрани. Ультрафільтрування застосовують для розділення систем, в яких молекулярна маса розчинених компонентів набагато більша за молекулярну масу розчинника (води). Для проведення ультрафільтрування використовують менш проникні мембрани, на відміну від зворотного осмосу, але які мають високій ступінь моно дисперсності пор, певний ступінь гідрофільності або заряд поверхні.

Затримування і продуктивність розділення визначаються верхнім (селективним) шаром мембрани. В разі малої товщини його спостерігається низький гідродинамічний опір потокові фільтрату, а тому й збільшується проникність. Ці параметри можна регулювати зміною колоїдно-хімічних властивостей фільтрувального шару (пористості, гідрофільності, заряду поверхні тощо). Якщо в зворотному осмосі мембрани мають бути обов'язково гідрофільними, що пов'язано з механізмом опріснювальної дії, то ультрафільтрувальні мембрани мають низьку гідрофільність і можуть бути навіть гідрофобними.

У процесі ультрафільтрування застосовують дрібно-, середньо- і великопористі мембрани. Проникність і затримування речовин залежать від структури та складу ультрафільтрувальних мембран. Ці характеристики є досить важливими для їх практичного використання, але недостатніми. Тому потрібно враховувати ще й механічну, хімічну і гідротермічну стійкість та інші фактори.

З метою оптимізації більшості характеристик мембран є створення опозиційних дво- і багатошарових мембран. Кожний із шарів виконує певну функцію. Високу механічну, термічну, хімічну і біологічну стійкість мають плоскі або трубчасті неорганічні (керамічні) мембрани. Ці мембрани можна регенерувати термічними, хімічними або фізико-хімічними способами, але вони характеризуються нижчою продуктивністю та високою вартістю.

Нанofільтрування

Нанofільтрування – процес розділення речовин за робочих тисків 1-2 МПа. У процесі нанofільтрування можуть частково (40-60%) затримуватися низькомолекулярні електроліти. Солі з двозарядними іонами затримуються на 80-98% і практично повністю (до 98-99,9%) - органічні сполуки (спирти, цукри, пестициди, барвники та ін.). Дослідження довели, що цей процес за механізмом є зворотноосмотичним. Нанofільтрування здійснюється в ультратонкому розділювальному шарі, оскільки нанofільтрувальні мембрани мають пори діаметром 1-3 нм.

Нанofільтрування застосовують для очищення природних і стічних вод. Цей процес можна використовувати замість коагуляції і фільтрування та для зм'якшення води. У разі оброблення води із вмістом солей до 1000 мг/дм³ кольоровість води зменшується на 96%, вміст сульфатів - на 96%, вміст загального органічного вуглецю - на 84%. Нанofільтрування можна застосовувати для підготовки питної води з поверхневих водоем без традиційного фізико-хімічного оброблення.

Мікрофільтрування

Мікрофільтрування – процес, який застосовують для відокремлення від розчинника (води) завислих та колоїдних часточок розміром 0,1-10 мкм. Рухливі сила процесу - різниця тисків 0,01-0,05 МПа з обох боків мембрани. Для мікрофільтрування застосовують мембрани з розміром пор 0,05-10 мкм. Нині застосовують керамічні мікрофільтри у вигляді пластин або трубок. Останні отримують спіканням дисперсних порошків оксидів алюмінію, титану, цирконію та ін. Неорганічні фільтри виготовляють також способом золь-гель-технології з нанесенням утворених золів на пористу керамічну підкладку і наступною обробкою за температури 400-800°C.

2. Види та характеристики мембран

Мембрана – пристрій у вигляді тонкої розділювальної перегородки, яка здатна пропускати одні компоненти розчинів (чи сумішей) і затримувати інші. Вони належать до основних елементів конструкції установки, які визначають ефективність та надійність її експлуатації, й задовольняють такі вимоги:

- висока роздільна здатність (селективність);
- висока питома продуктивність (проникність);
- хімічна стійкість проти дії середовища розділюваної системи;
- сталість характеристик у процесі експлуатації;
- достатня механічна міцність, яка задовольняє вимоги монтажу, транспортування і зберігання мембран;
- низька вартість.

Коефіцієнт затримування (селективності) розчиненої речовини дорівнює

$$R_c = 1 - \frac{C_\phi}{C_0} \text{ або } R_c = \left(1 - \frac{C_\phi}{C_0} \right) \cdot 100\% \quad (7.6)$$

та продуктивність (об'ємний потік) крізь мембрану

$$J_0 = \frac{\Delta q}{S \cdot \Delta \tau}, \quad (7.7)$$

де C_0 і C_ϕ - відповідно концентрації розчиненої речовини у вихідному розчині і в фільтраті;

Δq - об'єм фільтрату, що пройшов крізь мембрану площею S за проміжок часу $\Delta \tau$.

Оскільки селективність та продуктивність не є константами напівпроникних мембран і залежать від технологічних параметрів процесу (температури, тиску, концентрації, гідродинамічних умов тощо), то для характеристики їх функціональних властивостей використовують ще такі показники, як коефіцієнт фільтрування (l_ϕ) та коефіцієнт відбиття мембрани (σ):

$$l_\phi = \frac{J_0}{\Delta p} = \frac{\Delta q}{S \cdot \Delta \tau \cdot \Delta p} \quad (7.8)$$

$$\sigma = \left(\frac{\Delta p}{\Delta \pi} \right)_{y \rightarrow 0} \quad (7.9)$$

де $\Delta \pi$ - різниця осмотичних тисків розчину з обох боків мембрани.

Коефіцієнт σ дорівнює нулю для повністю проникної (для певної розчиненої речовини) мембрани та одиниці - для ідеально напівпроникної мембрани. Цей коефіцієнт характеризує властивість мембрани без урахування умов здійснення процесу.

За природою матеріалу, з якого виготовляють мембрани, їх поділяють на полімерні та неорганічні. Полімерні мембрани залежно від хімічного складу полімеру бувають: ацетатцелюлозні, целюлозні, поліамідні, полісульфонові, полісульфоамідні, полівінілхлоридні; неорганічні мембрани - металеві, керамічні, скляні, графітові, поліфосфазенові та ін.

За геометричною формою мембрани виготовляють у вигляді пластин, плівок, трубок і порожнистих волокон. Плівки й пластини мають товщину 100-150 мкм, пластини – 2-3 мм, трубки - внутрішній діаметр 5-25 мм, порожністі волокна - внутрішній діаметр 20-100 мкм і товщину стінки 10-50 мкм.

Мембрани за функціональними ознаками бувають діалізні, електродіалізні (іонообмінні), зворотноосмотичні, ультра-, мікро-, нано- та мікрофільтрувальні, первапораційні, газороздільні та мембрани з додатковими функціями.

За способом отримання і станом мембрани бувають сухі, мокрі (набряклі в розчиннику), полімерні, трекові, рідкі (без підкладки чи на підкладці); динамічні, мембрани із жорсткою структурою, які виготовляють способом осадження, спікання, просочування, напилення.

3. Вплив технологічних параметрів на мембранні процеси

Ефективність баромембранного очищення води залежить від властивостей мембран, робочого тиску, температури, природи і концентрації очищуваних домішок, концентраційної поляризації, гідродинамічних умов та конструктивного оформлення апарата. Істотний вплив на проникність і селективність у

процесі очищення води має взаємодія останньої з матеріалом мембрани, тобто її гідрофільність.

Основними факторами, що впливають на вибір матеріалу для виготовлення полімерної мембрани, є ступінь кристалічності та набухання. Крім того, значно впливають стійкість проти гідролізу, мікробне розпадання та сорбція розчиненої речовини. Ці властивості визначають стійкість мембрани і тривалість експлуатації, що має велике значення у разі високої її вартості.

Із підвищенням температури очищуваної води зменшується її в'язкість, отже, збільшується проникність мембрани. Проте за певних значень температури полімерні мембрани здатні розм'якшуватися, що призводить до зниження їх проникності майже до нуля. Це пояснюється підвищеною усадкою, течією матеріалу мембрани та повним руйнуванням її пористої структури.

У разі використання жорстких мембран, пориста структура яких не залежить від температури, спостерігається безперервне зростання проникності до певних значень температури, коли настає руйнування поверхневого шару води в порах мембран.

На проникність мембран впливає також природа розчинених речовин. На основі експериментальних досліджень сформульовані такі принципи впливу домішок на їх затримування мембраною:

- неорганічні речовини затримуються краще, ніж органічні з однаковою молекулярною масою;
- серед гомологів краще затримуються сполуки з більшою молекулярною масою;
- речовини, що утворюють специфічні зв'язки з мембраною, наприклад водневі, затримуються більше у разі слабкої взаємодії.

Зі збільшенням концентрації розчинених домішок у воді підвищується осмотичний тиск, що призводить зменшення рушійної сили процесу за однакового робочого тиску. Одночасно зростає і в'язкість очищуваної води, що зумовлює зменшення проникності. При цьому зменшується товщина примембранного шару води, ступінь гідратації іонів та молекул, що також призводить до зменшення затримування розчинених речовин. У разі підвищення концентрації розчину на мембранах можуть утворюватися осадки малорозчинних солей або гелевий шар високомолекулярних речовин. Це зумовлює зменшення проник мембран.

На мембранні процеси очищення води значно впливає концентраційна поляризація. Суть цього явища полягає в тому, що в примембранному шарі збільшується концентрація домішок. Це відбувається тому, що швидкість підведення розчиненої речовини вища за коефіцієнт її дифузії. При цьому розчин збіднюється на розчинник (воду), який проникає крізь мембрану. Концентраційна поляризація сприяє зменшенню величини рушійної сили процесу, зменшенню проникності внаслідок утворення малорозчинних осадів і гелевих шарів.

Виникнення концентраційної поляризації і товщина примежового концентраційного шару залежать від гідродинамічних умов у потоці над мембраною.

Що більша турбулентність потоку, то менша товщина концентраційного шару біля мембрани та негативні наслідки концентраційної поляризації.

Контрольні питання

1. Назвіть мембранні технології, вживані для водопостачання і водовідведення.
2. Які переваги мають мембранні технології при очищенні води?
3. У чому полягає суть всіх мембранних методів?
4. Опишіть принцип зворотного осмосу.
5. Які недоліки має зворотний осмос?
6. Яким вимогам мають відповідати баромембранні установки?
7. Опишіть принцип ультрафільтрації.
8. Опишіть принцип нанофільтрування.
9. Опишіть принцип мікрофільтрування.
10. Які вимоги ставлять до мембран?
11. Які застосовують мембрани?
12. Від чого залежить ефективність баромембранного очищення води?
13. Які основні фактори впливають на вибір матеріалу для виготовлення полімерної мембрани?
14. Як домішки впливають на їх затримування мембраною?
15. Які фактори впливають на ефективність затримування домішок мембранами?
16. Опишіть суть явища концентраційної поляризації.

Тема 8. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ БІОЛОГІЧНОГО ТА БІОХІМІЧНОГО ОЧИЩЕННЯ ВОДИ

- 1. Суть і сфери застосування біологічного очищення води**
- 2. Аеробні процеси очищення води від органічних речовин**
- 3. Анаеробні процеси очищення води**
- 4. Технологія біологічного очищення води**
- 5. Переробка осадів стічних вод**

1. Суть і сфери застосування біологічного очищення води

Суть біологічного очищення води полягає у застосуванні природних біоценозів гідробіонтів для звільнення забрудненої води від небажаних домішок. До складу біоценозів гідробіонтів входять мікроорганізми та інші представники тваринного й рослинного світу, які проживають в активному мулі, біоплівці та в очищуваній воді.

Біологічне вилучення домішок з води за допомогою мікроорганізмів може відбуватися як за наявності кисню (*аеробні окисні процеси*), так і без нього (*анаеробні відновні процеси*).

Біологічні способи застосовують для очищення промислових і комунально-побутових стічних вод від органічних речовин, які використовують мікроорганізми як джерело живлення та енергії. При цьому відбувається деструктивне

розкладання – окиснення за аеробного та відновні процеси з утворенням метану за анаеробного очищення.

Аеробне очищення стічних вод може здійснюватися внаслідок насичення їх повітрям (або киснем) в аеротенках. При цьому мікроорганізми, що розвиваються, створюють легкоосідаючі пластівці активного мулу і біологічну плівку, яка утворюється під час фільтрування води крізь аероване завантаження зі щебеню в біофільтрах. Анаеробне очищення в метантенках застосовують для очищення стічних вод лише за високої концентрації органічних речовин.

Сучасні біологічні способи можна використовувати для очищення води практично для всіх розчинених у ній органічних сполук у будь-яких концентраціях: від нітратів, сульфатів, хроматів, аміакатів, іонів важких металів та від небезпечних біологічних агентів - хвороботворних бактерій, вірусів та ін. Завдяки біологічному очищенню можна не тільки звільнитися від небажаних домішок, а й відновити якість води, що в іншому випадку є проблематичним.

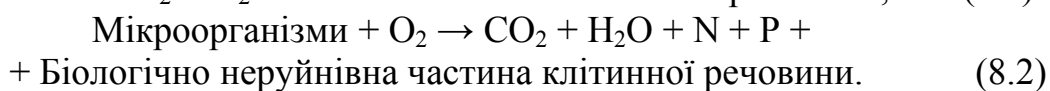
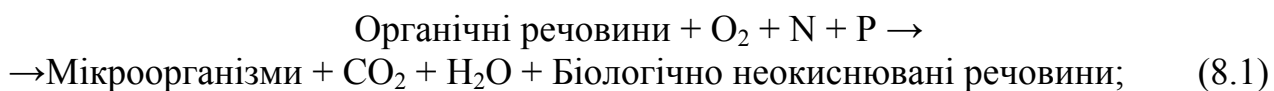
Для біологічного очищення рекомендують застосовувати суміш промислових і побутових стічних вод, що сприяє підвищенню ефективності очищення та забезпечує надходження в очисні споруди потрібних біогенних елементів – азоту й фосфору в засвоюваній мікроорганізмами формі. Концентрація органічних сполук у стічній воді не має перевищувати гранично допустимі величини, встановлені дослідним шляхом. Якщо концентрація органічних речовин більша за гранично допустиму, то перед біологічним очищенням стічні води розбавляють річковою водою або побутовими стічними водами. Аерація стічних вод має забезпечити вміст розчиненого кисню не менше ніж 2 мг/дм^3 . Оптимальне значення рН стічних вод має бути в межах 6,5-8,5, температура води – $6-37^\circ\text{C}$. За недостатнього вмісту біогенних елементів у воду додають суперфосфат або сульфат амонію. Концентрація завислих речовин в очищуваній воді не має перевищувати 100 мг/дм^3 , вміст солей - не більше ніж 10 г/дм^3 (бажано 5 г/дм^3).

Ефективність перебігу процесів біологічного очищення залежить від хімічного складу очищуваної води, наявності в ній біогенних елементів, вмісту кисню, токсичних речовин, значення рН середовища, температури тощо. Значення цих факторів може змінюватися в широкому діапазоні, а їх дія визначає проникну здатність системи і ступінь очищення

2. Аеробні процеси очищення води від органічних речовин

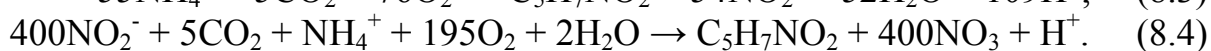
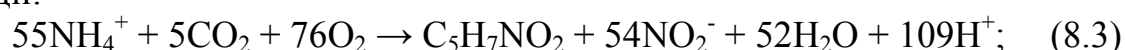
Бактерії, які розвиваються в очисних спорудах, поділяють на авто- і гетеротрофи, причому залежно від умов роботи системи можуть превалювати ті або інші. *Гетеротрофи* використовують для свого живлення готові органічні речовини і переробляють їх для отримання енергії й біосинтезу клітин. *Автотрофи* споживають для синтезу клітин неорганічний карбон, а енергію отримують за рахунок фотосинтезу, використовуючи енергію світла, або хемосинтезу внаслідок окиснення деяких неорганічних сполук - аміаку, нітритів, сірководню, елементарної сірки, солей залізу (II) тощо.

Механізм біологічного окиснення гетеротрофними бактеріями в аеробних умовах можна записати у вигляді схем:



Згідно зі схемою (8.1) відбувається окиснення вихідних органічних забрудників води та утворення нової біомаси. В очищеній воді залишаються біологічно неокиснювані речовини (переважно в розчиненому стані), оскільки нерозчинні речовини і колоїди видаляють з очищуваної води сорбційними методами. Процес ендогенного окиснення клітинної речовини, який відбувається після використання зовнішнього джерела живлення, здійснюється за схемою (8.2).

Окиснення автотрофними бактеріями відбувається, наприклад, у процесі нітрифікації:



Реакція (8.3) відбувається внаслідок дії бактерій роду *Nitrosomonas*; вони перетворюють азот амонійних солей на азот нітритів. За реакцією (8.4) бактерії роду *Nitrobacter* перетворюють нітритний азот на нітратний.

Мікробіологи стверджують, що мікроорганізми можуть окислювати в аеробних умовах будь-яку речовину біологічного походження. Залежно від складності будови цих речовин і їх властивостей процес окиснення здійснюється з різною швидкістю: одні речовини окиснюються швидко, інші – надто повільно. Тому завданням очищення води є інтенсифікація перебігу окисних процесів, що відбуваються в апараті, який називають аеротенком. З цією метою у нього безперервно нагнітають стиснене повітря й створюють інші сприятливі умови для життєдіяльності мікроорганізмів та цілеспрямованої їх селекції. Остання здійснюється внаслідок поступової зміни умов середовища. В результаті в популяції мікроорганізмів переважно розвиваються ті з них, які найкраще пристосувалися до живлення новими домішками, що забруднюють воду. Проте адаптаційні можливості мікроорганізмів не безмежні, тому частина органічних речовин не засвоюється ними, точніше, засвоювання відбувається занадто повільно.

Критерієм оцінки біоокиснюваності є *біологічне споживання кисню* - БСК. Якщо БСК дорівнює нулю за тривалий проміжок інкубації проби (понад 5 діб), то речовина належить до категорії неокиснюваних. Досить надійним способом визначення біоокиснюваності є експериментальне дослідження на моделях очисних споруд. До категорії неокиснюваних речовин належать: гексахлорбензол, гексахлорбутан, 1,3-гексахлорбутадиєн, дихлорметан та ін. ін.

Серед ПАР трапляються сполуки, які біологічно окиснюються або не окиснюються. До перших належать алкілсульфати. Частково окиснюються алкілбензолсульфонати. Їх окиснюваність залежить від довжини і ступеня розгалуженості алкільного радикала та місця його приєднання, а також від розміщення бензолсульфонатної групи.

Окиснення складних органічних сполук є складним багатоступінчастим процесом, перебіг якого в очисних спорудах відбувається не завжди до кінця, тобто до утворення CO_2 і H_2O . В деяких випадках можуть утворюватися промі-

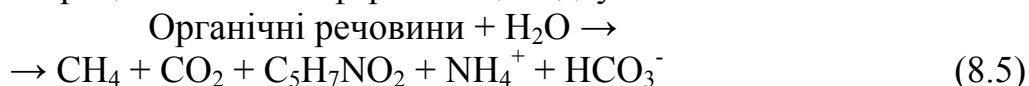
жні продукти, яких не було у вихідній воді, причому набагато токсичніші. Тому визначення раціональних параметрів проведення технологічного процесу аеробного окиснення є надзвичайно важливим завданням.

У біоценозах очисних споруд трапляються представники трьох класів найпростіших: саркодові (Sarcodina), джгутикові (Mastigophora) та інфузорії (Infusoria) з двома підкласами - війчасті (Ciliata) і сисні (Suctoria). З інших супутних організмів важливе значення мають коловертки (Rotatoria), що живляться бактеріями, органічним детритом і найпростішими. Крім розглянутих груп організмів у біоплівці та мулі розвиваються також водні гриби, дріжджі, пліснява, причому в біоплівці трапляються навіть водяні кліщі та мушки *Psichoda*.

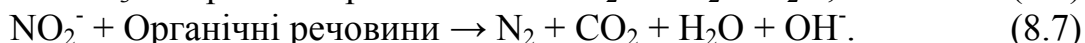
3. Анаеробні процеси очищення води

В анаеробному процесі мікроорганізми не мають доступу до розчиненого кисню та до інших, превалюючих в енергетичному відношенні, акцепторів електронів, таких як нітрат-іони. За таких умов мікроорганізми використовують карбон, який входить до складу органічних молекул як акцептор електронів.

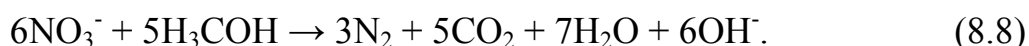
Анаеробний процес метанової ферментації відбувається за такою схемою:



Анаеробний процес денітрифікації відбувається у дві стадії:



Якщо процес денітрифікації здійснюється в біологічно очищеній воді, з якої вилучені вихідні органічні сполуки, то як карбонове живлення застосовують недорогий метиловий спирт. У цьому разі перебіг реакції денітрифікації такий:



Процес анаеробного очищення води, який відбувається у бактеріальній масі, включає конверсію складних органічних речовин - поліцукридів, ліпідів і білків на метан та оксид карбону (IV). За харчовими потребами ці бактерії поділяють на три групи:

- 1) гідролітичні бактерії, які називають ацидогенними;
- 2) гомоацетатні бактерії;
- 3) хемолітотрофні бактерії, які перетворюють водень та оксид карбону на метан.

Процес бродіння – це розчинення білків, ліпідів, гомо- і гетерополіцукридів – целюлози, пептину, крохмалю, геміцелюлози. Крім природних субстратів анаеробні популяції руйнують феноли і сірковмісні сполуки, що знаходяться в стічних водах різних виробництв органічного синтезу. Залежно від виду і штаму бактерій, складу і кількості поживних речовин (забруднення води) та інших параметрів культивування – значення рН, температури і редокс-потенціалу середовища продукти бродіння можуть змінюватися.

4. Технологія біологічного очищення води

Залежно від вимог до якості води, яку подають на біологічне очищення, її потрібно попередньо звільнити від грубодисперсних речовин, для чого застосовують механічне очищення. Після цього вода надходить на біологічне очищення та фізико-хімічне доочищення.

Видалення грубодисперсних домішок з очищуваної води здійснюють фільтруванням її крізь решітки. Пісок відокремлюють у піскоуловлювачі та у відстійнику. Завдяки силам гравітації відокремлюють всі інгредієнти, важчі за воду. Осаджений осад періодично відкачують у метантенки для зброджування або випускають на мулові площадки з дренажем. Домішки, легші за воду, спливають на поверхню відстійника, їх згрібають спеціальними пристроями в бункер і подають в метантенк.

Біологічне очищення води відбувається на всіх технологічних процесах і фактично розпочинається у момент утворення стічних вод. Воно триває під час транспортування їх каналізаційною мережею до очисних споруд і не завершується навіть після фізико-хімічного доочищення. Проте найінтенсивніше біологічне очищення води відбувається в аеротенку або інших біологічних спорудах, де спеціально селекціоновані мікроорганізми-деструктори та інші гідробіонти трофічного ланцюга, що інтенсивно розмножуються. Споживаючи з води органічні та інші речовини, які є забрудниками, вони очищають її.

Гідробіонти формуються у певні біоценози біоплівки, активного і гранульованого мулу та мулу анаеробних мікроорганізмів, селекціонованих мікроорганізмів і гідробіоценозів просторової сукцесії. Ці біологічні угруповання використовують у всіх біотехнологіях очищення води, як у природних, так і в штучних умовах, з використанням найрізноманітніших біофільтрів, аеротенків, окситенків, бактеріальних біореакторів (мікробо-, зоо- та фітореакторів) тощо. Біомасу гідробіонтів, що наростає під час очищення води, відокремлюють у вторинних відстійниках і подають у метантенки або на мулові площадки.

Після біологічного очищення воду знезаражують переважно хлоруванням. Іноді для цього застосовують озонування, ультрафіолетове або іонізуюче випромінювання. Оброблення води хлором здійснюють у контактних резервуарах упродовж 20-30 хв, після чого її скидають у поверхневі водойми. Оброблення хлором очищуваної води за наявності в ній органічних сполук призводить до утворення різних хлорорганічних речовин, у тому числі надзвичайно токсичних діоксинів. Тому багато вчених вважають хлорування стічних вод недопустимим.

З метою забезпечення надійного доочищення води застосовують різні фізико-хімічні методи. Найчастіше використовують коагуляційне доочищення, яке включає оброблення води коагулянтами і флокулянтами, відстоювання, фільтрування крізь пісок та крізь активоване вугілля.

Осади, що утворюються під час коагулювання, відокремлюють на центрифугах, фільтрпресах чи барабанних вакуум-фільтрах і складають у балках чи на звалищах.

Сукупність методів біологічного очищення стічних вод у штучних умовах за розміщенням у них активної біомаси поділяють три групи:

1) активна біомаса (біоплівка) закріплюється на нерухомому матеріалі, а стічна вода тонким шаром рухається на матеріалі завантаження;

2) активна біомаса (активний мул) знаходиться у воді у вільному (завислому) стані;

3) розміщення біомаси здійснюється за першими двома варіантами.

До першої групи споруд належать біофільтри, до другої - аеротенки, окситенки та циркуляційні окисні канали, до третьої – біотенки, аеротенки із заповнювачами, занурені біофільтри.

Біофільтри - це здебільшого круглі, багатогранні чи прямокутні у плані залізобетонні місткості. На дірчасте («несправжнє») дно біофільтра розміщують завантаження, на якому розвиваються гідробіоти, що утворюють біоплівку. Стічна вода розбризкується спеціальними пристроями зверху по всій поверхні завантаження біофільтра. Стікаючи вниз, вода омиває біоплівку і збирається у піддоні реактора, звідки насосом багаторазово повертається для повторного розбризкування. Так відбувається її рециркуляція. Для забезпечення біоплівки киснем у нижню частину реактора через вікна за допомогою вентилятора нагнітають повітря. Щоб запобігти замерзанню води в холодну пору року, реактори розміщують у приміщенні або укомплектовують вентиляційними системами з калорифером.

За типом завантаження біофільтри поділяють на дві категорії: з об'ємним і плоским завантаженням. Плоске завантаження також займає певний об'єм, але воно значно менше. Як матеріали для об'ємного завантаження використовують гравій, керамзит, пластмасу, шлак. Питома поверхня об'ємного завантаження становить від 70 до 300 м²/м³. Плоске завантаження - це переважно блокові вироби з пластмас, шиферу, тканини, волокон тощо. Питома поверхня їх може досягати 10 000 м²/м³.

Пропускна здатність біофільтра визначається площею поверхні біоплівки та доступом кисню до неї. Що більша поверхня і що краще надходить кисень до неї, то вища пропускна здатність біофільтра.

Біофільтри з об'ємним завантаженням поділяють на краплинні, високонавантажувальні та баштові. Біофільтри з площинним завантаженням розрізняють за типом завантаження: із жорсткою, жорсткою блочною і м'якою засипками.

Рециркуляція стічних вод є обов'язковою умовою роботи біофільтрів, оскільки вона рівнозначна збільшенню шару завантаження. Рециркуляція сприяє вирівнюванню концентрування біоплівки на всій висоті апарата. При цьому підтримується більш рівномірне і підвищене гідравлічне навантаження, вирівнюються піки концентрацій забруднень та незначно збільшується навантаження на біофільтр із забрудненням. Однак при цьому зростає потреба в об'ємах відстійників та збільшуються витрати електроенергії для перекачування води.

Біофільтри з плоским завантаженням мають окисну здатність набагато більшу, ніж біофільтри з об'ємним завантаженням.

Перевагою застосування плівки є те, що вона дуже стійка проти будь-яких змін у складі та кількості стічної води, витримує залпові скидання та короточасну негативну дію токсичних домішок і швидко відновлює свою очисну здатність після усунення збурювальних факторів.

Повне або неповне біологічне очищення стічних вод за допомогою активного мулу здійснюють в аеротенках та окситенках

Аеротенк – це залізобетонна споруда завглибшки 4-5 та завширшки 3-11 м (залежно від потужності) і завдовжки 50-150 м (залежно від ступеня забрудненості стічних вод). Стічну воду подають з одного або кількох місць. Вона контактує з активним мулом, перемішується й аерується повітрям, яке подається розпилювальним пристроєм. Тривалість перебування води в аеротенку становить 4-48 год. Очищена вода перетікає у відстійник, в якому осідає активний мул. Основну його кількість («зворотний мул») за допомогою ерліфта чи насоса подають у «голову» аеротенка, що зветься «регенератором», де за інтенсивної аерації відбувається відновлення його якості. Надлишок активного мулу («надлишковий мул») подають для стабілізації, ущільнення, зневоднення, складування або для подальшого використання (отримання біогазу, добрив тощо).

Стічні води надходять в аеротенки зазвичай після перебування в спорудах механічного очищення. Концентрація завислих речовин у них не має перевищувати 150 мг/дм^3 , а допустима величина БСК залежить від типу аеротенка. Під час очищення суміші промислових і побутових стічних вод мають задовольнятися вимоги за активною реакцією середовища, температурою, сольовим складом, наявністю шкідливих речовин, масел, вмістом біогенних елементів тощо. Для забезпечення нормального перебігу процесу біологічного окиснення в аеротенк потрібно безперервно подавати повітря за допомогою пневматичної, механічної або пневмомеханічної системи аерації.

Аеротенки можуть бути одно- і двоступінчастими. При цьому їх застосовують як з регенерацією, так і без неї. Одноступінчасті аеротенки без регенерації застосовують за БСК стічної води не більше ніж $150 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$, а з регенерацією – понад $150 \text{ мг O}_2/\text{дм}^3$ та за наявності шкідливих домішок. Двоступінчасті аеротенки використовують для очищення висококонцентрованих стічних вод.

У практиці комунального господарства застосовують також багатокамерні аеротенки та окситенки. Багатокамерний аеротенк – це звичайний аеротенк, поділений за довжиною на кілька камер (зазвичай 5-9) однакового об'єму, що дає змогу запобігти поздовжньому перемішуванню.

Окситенки – це герметично закриті резервуари, в які подають технічний кисень. Окисна потужність окситенків у кілька разів більша, ніж звичайних аеротенків.

За напрямом руху потоків очищуваної стічної води та оборотного активного мулу розрізняють:

- аеротенки-витиснювачі – стічна вода та оборотний активний мул подають з одного торцевого боку аеротенка, а випускають їх з іншого торцевого боку;
- аеротенки-змішувачі – подавання і випускання стічної води й мулу здійснюють рівномірно впродовж довгих боків коридору аеротенка;
- аеротенки з розосередженим подаванням стічної води – стічна вода підводиться у кількох точках упродовж аеротенка, а відводиться зосереджено з його торцевого боку; оборотний мул подається зосереджено на початку аеротенка.

Аеротенки використовують у надзвичайно широкому діапазоні витрат стічних вод – від кількох сотень до мільйонів кубічних метрів за добу.

Розрахунок аеротенків включає визначення місткості та габаритних розмірів споруди, об'єму потрібного повітря і надлишкового активного мулу.

5. Переробка осадів стічних вод

У результаті біологічного очищення стічних вод утворюються осади, різні за своїм складом і властивостями. Їх кількість і склад залежать від виду очищуваних вод та прийнятого способу очищення. В процесі очищення суміші промислових і побутових стічних вод кількість осаді перевищує 0,5-2% об'єму очищеної води, а для промислових вод кількість може досягати 10-40% витрати стічної води.

Кінцевою метою переробки осадів стічних вод є перетворення їх на нешкідливий продукт, який не завдаватиме шкоди довкіллю і його можна використовувати для різних господарських потреб.

За хімічним складом осади поділяють на три групи:

- переважно мінерального походження;
- переважно органічного походження, зольність в менша ніж 10%;
- осади з речовинами органічного і мінерального походження, в яких зольність становить від 10 до 60 %.

Обробка осадів стічних вод складається із таких технологічних операцій:

- ▶ ущільнення (згущення);
- ▶ стабілізація;
- ▶ кондиціонування;
- ▶ зневоднення;
- ▶ знешкодження;
- ▶ ліквідація;
- ▶ знезараження;
- ▶ утилізація.

Ущільнення осадів зазвичай здійснюють у всіх технологічних схемах їх обробки. Для цього використовують різні способи ущільнення – гравітаційні, флотаційні, відцентрові, вібраційні та фільтраційні. Вибір кожного з них залежить від властивостей осадів, кількості та інших особливостей і визначається техніко-економічними розрахунками.

Стабілізація осадів досягається після проведення таких операцій:

- мінералізації органічних речовин за допомогою анаеробного метанового бродіння;
- аеробного окиснення;
- теплового оброблення, біотермічного розкладання, рідкофазного окиснення;
- зміни активної реакції середовища до високих значень рН після додавання лугів;
- висушування осадів;
- додавання інгібіторів хімічного походження.

Залежно від обраного способу оброблення осадів їх стабілізація може бути повною чи неповною. Доцільно використовувати такі способи стабілізації, які сприяють поліпшенню вологовіддачі, санітарного стану та інших властивостей.

Анаеробне бродіння та аеробна мінералізація сприяють повній стабілізації.

Кондиціонування має забезпечити найкраще зневоднення внаслідок зміни їх структури та послаблення зв'язків з водою. Для кондиціонування малозольних осадів зазвичай використовують реагентне і теплове оброблення, а для осадів з великим вмістом електролітів – заморожування, відстоювання, електрокоагуляцію.

Зневоднення здійснюють природним або штучним шляхом. Природне зневоднення відбувається на мулових площадках або у мулових ставках. Для штучного видалення води з осадів застосовують вакуум-фільтри, фільтр-преси, віброфільтри, центрифуги тощо.

Завершальною стадією зневоднення осадів є сушіння, внаслідок чого вологість їх залежно від природи зменшується до 5-40%. Сушіння осадів відбувається в барабанних, стрічкових, пневматичних і вальцевих сушарках та в сушарках із завислим шаром і зустрічними струменями повітря. Санітарний стан цих осадів достатньо задовільний, але вони не завжди стерильні, хоча і не загнивають у разі збереження початкової вологості. Осади можна транспортувати та утилізувати.

Для ліквідації осадів їх спалюють у топках, проводять рідкофазне окиснення, скидають у накопичувачі, закачують у пусті порожнини та вивозять на звалища. Спалювання застосовують тоді, коли утилізація осадів неможлива або економічно недоцільна, а також для їх знешкодження і зменшення об'єму. Для спалювання застосовують камерні, барабанні, багатоподові, розпилювальні, циклонні та з псевдозрідженим шаром печі.

Утилізація осадів промислових стічних вод передбачає вилучення цінних речовин. Багато осадів можна використовувати як добрива, а активний мул - як кормовий продукт з великим вмістом білків і вітамінів. Осади мінерального походження можна застосовувати для виготовлення будівельних матеріалів, у дорожньому будівництві як заміники керамзиту та інших матеріалів.

Осади з великим вмістом органічних речовин під час метанового (анаеробного) бродіння розкладаються з виділенням метану (до 80%-ї концентрації в газі), який може бути використаний у теплоенергетиці або як замітник бензину.

Контрольні питання

1. У чому полягає суть біологічного очищення води?
2. Чим відрізняються аеробні та анаеробні процеси?
3. Які забруднення видаляють при біологічному очищенні води?
4. Від яких факторів залежить ефективність перебігу процесів біологічного очищення?
5. Як протікають аеробні процеси очищення води від органічних речовин?
6. Опишіть принцип роботи аеротенку.

7. Як може протікати біологічне окиснення речовин?
8. Як протікають анаеробні процеси очищення води від органічних речовин?
9. Опишіть технологію біологічного очищення води.
10. Опишіть принцип роботи біофільтрів.
11. Які є види аеротенків.
12. Які осади утворюються при очищенні стічних вод?
13. Які застосовують технологічні операції обробки осадів стічних вод?
14. Як досягається стабілізація осадів?

Тема 9. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ДЕСТРУКТИВНОЇ ОЧИСТКИ ВОДИ

- 1. Обробка води сильними окислювачами**
- 2. Використання випромінювань для обробки води**
- 3. Електрохімічна деструкція забруднень**
- 4. Магнітна обробка води**

У разі неможливості або недоцільності вилучення домішок з води іншими методами використовують деструктивні методи: окислювальні, термоокиснювальні, а також електрохімічне та радіаційне окиснення.

До *термоокиснювальних* методів належать парофазне, рідкофазне окиснення, а також парофазне каталітичне окиснення. Зміст цих методів полягає в окисненні домішок киснем повітря за підвищеної температури. Часто ці методи є єдиними надійними прийомами знешкодження стічних вод, які містять відносно великі кількості сумішей токсичних речовин.

Окисно-відновні процеси відбуваються як у гомогенній (у водному розчині), так і в гетерогенній (на межі поділу фаз рідина – тверде тіло) системах.

Термін *окиснення* з електрохімічного погляду стосується всіх хімічних та електрохімічних процесів, за яких відбувається втрата будь-якою частинкою (молекулою, атомом або іоном) одного чи декількох електронів та передача їх іншій частинці (молекулі, атому, іону). Відповідно процес *відновлення* супроводжується приєднанням одного або декількох електронів до молекули, атома чи іона. Будь-який окислювальний процес завжди пов'язаний з відновленням (і навпаки), тобто ці реакції обов'язково є спряженими. Отже, **окисно-відновна реакція** – це процес, який супроводжується переміщенням електронів від донора до акцептора і поєднує два протилежні процеси – окиснення та відновлення. Загальне число електронів у системі під час таких реакцій не змінюється: число електронів, які віддає відновник, дорівнює числу електронів, які приєднує окисник. У процесах валентність окисника, який приєднує електрони, стає більш негативною, а валентність відновника, який віддає електрони, – більш позитивною. Терміни "окиснення" і "відновлення" застосовують у тому разі, коли в окисно-відновному процесі беруть участь електронейтральні речовини.

Як окисники можна застосовувати метали в найвищому ступені окиснення, наприклад Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cr^{6+} та ін., неметали верхньої частини VI та VII груп періодичної системи елементів Д. І. Менделєєва, для яких характерна велика електронегативність атомів (флуор, кисень, хлор, бром), а також пероксид гід-

рогену, такі кислоти та їхні солі, як KClO_3 , KClO_4 , KMnO_4 тощо. Метали з найнижчим ступенем окиснення можуть виявляти лише відновні властивості, неметали з негативним ступенем окиснення також можуть бути відновниками.

Електрорушійні сили окисно-відновної реакції описують як різницю електродних потенціалів для кожної напівреакції. Загальне рівняння електродного процесу має такий вигляд:

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \lg \left[\frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} \right], \quad (9.1)$$

де E_0 - стандартний електродний потенціал даного процесу;

R - універсальна газова стала;

T - абсолютна температура;

n - число електронів, які беруть участь у реакції;

F - число Фарадея;

a_{Ox} , a_{Red} – активності речовин в окисненій та відновленій формах.

Природа та окислювальна здатність речовин, що беруть участь у реакції, враховується стандартним (нормальним) електродним потенціалом E_0 , вольт.

Нормальним потенціал називається тому, що він визначений по відношенню до нормального водневого електроду при активних концентраціях учасників окислювально-відновної реакції, які дорівнюють 1 (1 гмоль/л). Чим вище нормальний потенціал, тим вище окислювальна здатність речовини. Речовини, які мають негативний нормальний потенціал, схильні не приймати електрони, а віддавати їх, тобто є відновниками. Числові значення E_0 наведено в довідковій літературі для найважливіших електрохімічних процесів. Таблиці потенціалів E_0

побудовані в порядку зростання від найбільших негативних (-3,04 В для реакції $\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ \rightarrow +1e^-$) до найбільших позитивних (+2,87 В для реакції $2\text{F}^- \rightarrow \text{F}_2 + 2e^-$).

Окисно-відновну здатність системи характеризує положення її елементів у таблиці згідно зі значеннями E_0 . Окисно-відновна реакція може довільно відбуватися лише в напрямку, за якого окисником є система з більшим позитивним значенням електродного потенціалу. В процесі окисно-відновної реакції електродні потенціали обох напівреакцій змінюються: електродний потенціал окисника стає більшим позитивним, а електродний потенціал відновника – більшим негативним. У разі їх вирівнювання настає стан рівноваги.

Наявність у воді окислювачів або відновників можна характеризувати окислювально-відновним потенціалом середовища, який вимірюється потенціометрами з платиновим електродом і допоміжним хлорсрібним електродом порівняння.

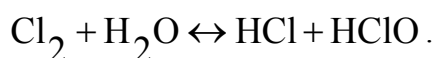
1. Обробка води сильними окислювачами

Найбільш поширеними окислювачами в практиці очищення води є хлор і озон; іноді застосовують бром, йод, іони благородних металів.

Хлор та його сполуки

Знешкодження домішок води хлором або його сполуками - один з найпоширеніших окислювальних методів обробки води, за якого застосовують як газоподібний хлор, так і його сполуки, які містять активний хлор: діоксид хлору, гіпохлорити, хлораміни. В усіх випадках розрахунки проводять за "активним" хлором. "Активний" хлор - це той хлор, який здатний за певного значення рН витіснити еквівалентні кількості йоду з водних розчинів йодиду калію.

Хлор може перебувати в трьох агрегатних станах: твердому, рідкому та газоподібному. Для очищення води застосовують, як правило, рідкий хлор. Розчинність хлору у воді залежить від температури та тиску. За нормального атмосферного тиску та температури 10°C в 1 дм³ води розчиняється близько 3 дм³ (9,65 г) газоподібного хлору. У водних розчинах хлор гідролізується згідно з рівнянням реакції



Збільшення величини рН призводить до зміни форм активного хлору у напрямку утворення гіпохлорит-іонів:



Залежність стану активного хлору від величини рН наведено на рис. 9.1. У сильноокислому середовищі домінує молекулярний хлор, за рН 5 у максимальній кількості присутня хлорноватиста кислота, а за рН 10 - гіпохлорит-іони. Окислювальна здатність цих речовин різна, що характеризує значення їхніх електродних потенціалів:

$$\begin{aligned} E_{0 \text{ Cl}_2 / 2\text{Cl}^-} &= 1,359 \text{ В}; & E_{0 \text{ HClO} + \text{H}^+ / \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}} &= 1,5 \text{ В}; \\ E_{0 \text{ ClO}^- + \text{H}_2\text{O} / \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-} &= 0,906 \text{ В}. \end{aligned}$$

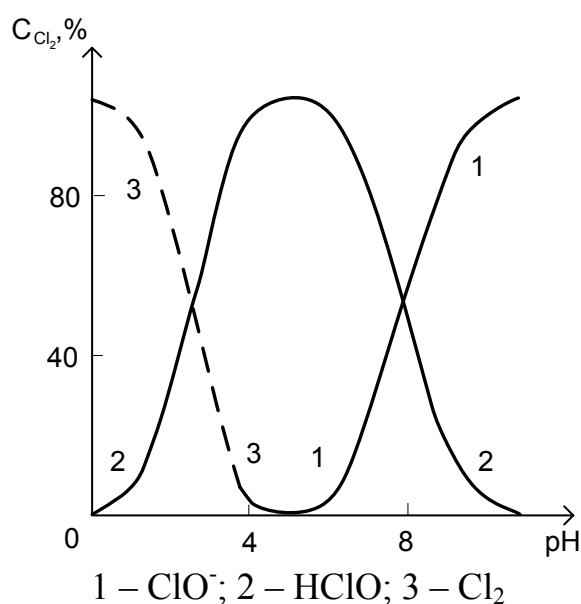


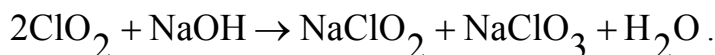
Рисунок 9.1 – Стан активного хлору у водних розчинах залежно від рН середовища

Хлорнуватиста кислота існує тільки в розчині, легко розкладається на світлі та під час нагрівання з виділенням кисню. Солі хлорнуватистої кислоти - гіпохлорити - більш стійкі і частіше використовуються для водоочищення.

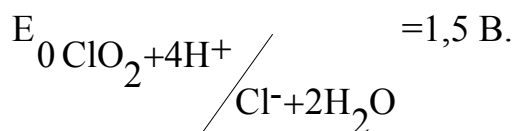
Гіпохлорит натрію NaClO існує у вигляді безводної солі або декількох гідратів, які містять від двох до семи молекул води. Найстійкіша сіль – $\text{NaClO} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. За температури 20°C її розчинність становить 34,8%, розчини найстійкіші при рН 11. У разі надлишку лугу розчини, які містять 160-180 г/дм³ гіпохлориту, можуть зберігатися протягом двох тижнів.

У водообробці широко застосовують хлорне вапно, яке є складною сумішшю основних солей кальцію та його гіпохлориту. Склад стабільного хлорного вапна такий: 50% $\text{CaCl}_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 30% $\text{Ca}(\text{ClO})_2 \cdot 2\text{Ca}(\text{OH})_2$ та 20% $\text{Ca}(\text{ClO})_2$. Вміст вологи у вапні досягає 10%. Під час обробки хлорного вапна водою в розчин переходять гіпохлорит та хлорид кальцію, а в осад випадає гідроксид кальцію, який містить деяку кількість активного хлору.

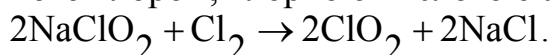
Високу окисну здатність має діоксид хлору ClO_2 – зеленкувато-жовтий газ з більш інтенсивним запахом, ніж хлор. Діоксид хлору добре розчиняється у воді: за температури 4°C та нормального тиску один об'єм води містить 20 об'ємів ClO_2 . Водні розчини діоксиду хлору за рН 2 дуже стійкі і тільки поступово розкладаються з утворенням хлоридної та гіпохлоритної кислот. З більшою швидкістю відбувається розкладання в лужному середовищі згідно з рівнянням реакції



Діоксид хлору дуже сильний окисник, який має окисно-відновний потенціал



Діоксид хлору одержують безпосередньо перед використанням із хлориту натрію NaClO_2 , діючи на нього хлором, хлорною кислотою або озоном:



Порівняно з хлором діоксид хлору має вищі дезодоруючий та бактерицидний ефекти, не утворює токсичних та пахучих продуктів прямого хлорування (типу хлорфенолів, хлорціанів).

Перебіг реакцій, пов'язаних з обробкою води хлором (у різних формах), залежить як від умов проведення процесу (دوزи окисника, рН, тривалості контакту), так і від природи речовин, які окиснюються. Найчастіше під час очищення води відбуваються реакції заміщення та окиснення. За здатністю брати участь у реакціях заміщення хлорні реагенти розміщуються в такому порядку:



Хлор, хлорнуватиста кислота та гіпохлорити легко вступають у взаємодію з аміаком, амонійними солями або органічними сполуками, які містять аміногрупу, з утворенням хлорамінів (моно-, ди- або трихлорамінів):



Із збільшенням величини рН вміст три- та дихлорамінів зменшується, а в інтервалі значень рН 5-9 за співвідношення $\text{NH}_3:\text{Cl} = 1:1$ і вище реакція відбувається тільки з утворенням монохлорамінів.

Обробка води хлором або іншими хлорними реагентами найбільш поширена в практиці знезараження води. Для очищення стічних вод від шкідливих домішок активний хлор використовують рідко, переважно для доочищення деяких видів стічних вод. Широкому використанню хлору заважає недостатня глибина окиснення органічних речовин, можливість утворення проміжних токсичних та пахучих сполук, висока токсичність хлору та його препаратів.

Криві хлоропоглинальності та доза хлору

Взагалі природні і стічні води зазвичай містять масу різних забруднень, органічних і неорганічних, які реагують з хлором різною мірою і з різною швидкістю. Окремо оцінити взаємодію хлору з ними практично неможливо, більш практичною є оцінка взаємодії хлору із забрудненнями за допомогою кривої хлоропоглинальності води.

Її будують експериментальним шляхом; відбирають ряд проб води, в кожну пробу додають різні кількості хлору і добре перемішують, потім проби залишають в темному місці на 30 хв. для протікання реакції із забрудненнями. Після цього в кожній пробі визначають залишкову концентрацію активного хлору. Криву будують в координатах: доза хлору (мг/л, г/м³) – залишковий активний хлор (мг/л, г/м³). Можливі декілька варіантів кривих хлоропоглинальності, які приведені на рис. 9.2 (а, б, в, г).

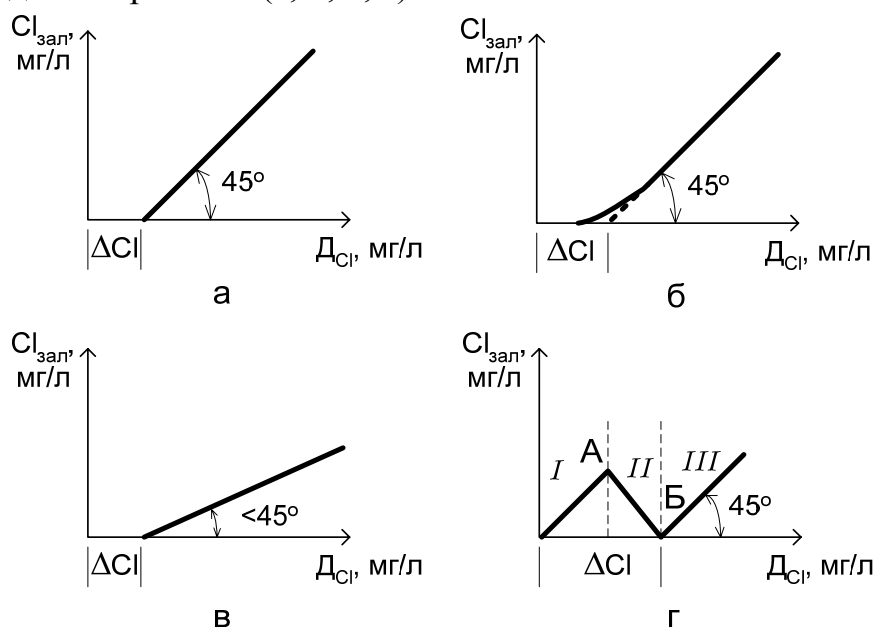


Рисунок 9.2 – Види кривих хлоропоглинальності

I тип кривої (рис. 9.2 а) спостерігається, якщо у воді містяться тільки швидко і легкоокислювані забруднення: залізо Fe^{2+} , нітрит, ціаніди, роданід, сульфіти. Хлоропоглинальність ΔCl дорівнює кількості хлору, витраченій на

окислення цих речовин. Після окислення ж вміст залишкового хлору дорівнює кількості хлору, що додається, тому графік йде під кутом 45° .

$$Cl_{\text{ост}} = D_{Cl} - \Delta Cl, \quad (9.2)$$

де $Cl_{\text{ост}}$ - вміст у воді залишкового активного хлору, мг/л;

D_{Cl} - доза хлору, мг/л;

ΔCl - хлоропоглинальність води, мг/л.

II тип кривої (рис. 9.2, б) спостерігається, якщо у воді присутні тільки порівняно поволі реагуючі з хлором речовини, наприклад – гумусові сполуки (що вимиваються з ґрунтового перегною). Ці речовини хлором повністю не руйнуються, а гумінові сполуки хлором переводяться в гідрофобні органічні сполуки, які потім можуть бути видалені коагуляцією. Максимум знебарвлення (видалення гумусу) спостерігається при $pH=7-8$.

III тип (рис. 9.2, в) характерний для вод, що містять разом з легкоокислюваними речовинами і сполуки, які каталітично розкладають хлорнуватисту кислоту; а також якщо вода знаходиться на світлі.

IV тип свідчить зазвичай про наявність у воді аміаку і амонійних сполук. При різних дозах хлору тут протікають різні хімічні реакції між хлором і амонійними сполуками.

Криву можна розбити на ряд зон (I-III). У I зоні доза хлору відносно мала і тут протікають реакції утворення хлорамінів. Максимум на кривій в точці А відповідає пов'язанню всіх амінів з хлором, при цьому співвідношення між дозою хлору і вмістом амонійних сполук (у перерахунку на аміак) складає (моль/л) $Cl_2:NH_3 \approx 4,4:1$.

У другій зоні на кривій при підвищенні дози хлору йде руйнування хлорамінів. Мінімум на кривій в точці Б відповідає повному руйнуванню хлорамінів і співвідношення між дозою хлору і вмістом амінів складає $Cl_2:NH_3 \approx 7,6:1$. Точку Б називають *точкою перелому кривої*.

Третя зона на кривій відповідає вже вільному активному хлору, хлорамінів у воді немає. Хлоропоглинальність води відповідає абсцисі точки Б.

Реальна крива хлоропоглинальності для більшості природних вод зазвичай є комбінацією зі всіх перерахованих кривих.

Криві хлоропоглинальності застосовують для визначення дози хлору, яка знаходиться за формулою

$$D_{Cl} = \Delta Cl + H_{Cl}, \text{ мг/л або г/м}^3, \quad (9.3)$$

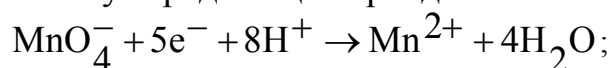
де H_{Cl} - надлишок хлору, що забезпечує ефективність процесу хлорування води.

Сполуки марганцю

У технології водопідготовки перманганат калію та діоксид марганцю застосовують для окиснення ряду органічних речовин. Кристалічний перманганат калію дуже сильний окисник, який енергійно взаємодіє з багатьма органічними речовинами, а напрямок реакції залежить від умов та природи сполуки, яка окислюється.

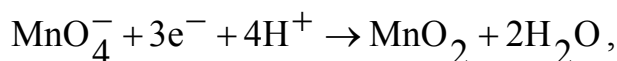
Практичне значення в процесах обробки води мають такі реакції:

1) відновлення в кислому середовищі з приєднанням п'яти електронів:



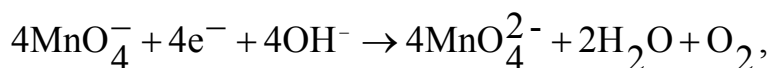
$$E_0 = +1,5 \text{ В.}$$

2) відновлення в слабколужному і нейтральному середовищах з приєднанням трьох електронів:



$$E_0 = +0,58 \text{ В.}$$

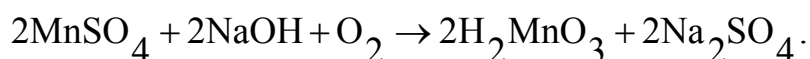
3) відновлення в сильнолужному середовищі з приєднанням одного електрона:



$$E_0 = +0,66 \text{ В.}$$

Взаємодії між перманганатом калію та органічними сполуками відбуваються двома шляхами: прямою дією перманганату калію на речовину, що окислюється (окиснення ненасичених зв'язків), та дією перманганату калію тільки після нагромадження в розчині проміжних сполук, які прискорюють реакцію. До останніх, наприклад, належить щавлева кислота. Це так звані аутокаталітичні реакції.

Крім перманганату калію в технології водообробки застосовують також діоксид марганцю MnO_2 . Незважаючи на дуже малу розчинність у воді, за наявності розбавлених розчинів кислот діоксид марганцю легко вступає в реакції з відновниками, переходячи при цьому в солі двовалентного марганцю. Останні внаслідок обробки лугом та киснем повітря знову переходять у діоксид марганцю. Цю реакцію застосовують для регенерації окисника

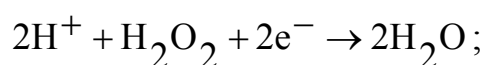


Діоксид марганцю є не тільки окисником, а й каталізатором окиснення багатьох речовин пероксидом водню, киснем або озоном. Як каталізатор діоксид марганцю широко застосовують у процесах очищення води. Діоксид марганцю легко окиснює сульфуровмісні сполуки, сприяє окисненню формальдегіду киснем повітря та під час нагрівання окиснює феноли до оксиду карбону (IV) і води.

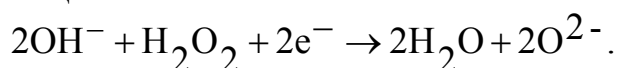
Пероксид водню

Пероксид водню є одним з найсильніших окисників, якому властива окисно-відновна амфотерність як у кислому, так і в лужному середовищах:

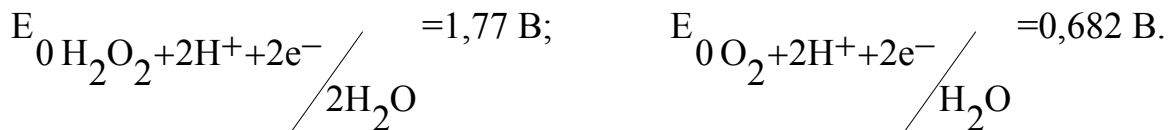
у кислому середовищі:



у лужному середовищі:



Окислювальна функція пероксиду водню чіткіше визначена в кислому середовищі, відновна - в лужному. Стандартні електродні потенціали наведених систем становлять:



Як окисник пероксид водню в кислому середовищі переводить деякі неорганічні сполуки в найвищий ступінь окиснення: солі двовалентного заліза – в тривалентний стан; нітритну кислоту – в нітратну; сульфіді – в сульфати. У лужному середовищі (рН=9-12) пероксид водню окислює ціаніди до ціанатів. Цей процес прискорюється в разі опромінювання ультрафіолетовим світлом.

Дія пероксиду водню посилюється за наявності каталізаторів – іонів металів змінної валентності (Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ag^+). У процесах очищення найбільшого поширення набула система $\text{H}_2\text{O}_2 - \text{Fe}^{2+}$ (реактив Фентона). В основу каталітичної дії іонів двовалентного заліза покладено утворення гідроксильних радикалів, які є сильними окисниками, які здатні руйнувати велику кількість органічних речовин.

Спирти та альдегіди окиснюються пероксидом водню за наявності надлишку солей заліза (II) за ланцюговим механізмом з утворенням карбонільних та карбоксильних сполук. Формальдегід у лужному середовищі дуже легко окислюється пероксидом водню з виділенням водню та формиату калію (HCOOK).

Застосування H_2O_2 сумісно з каталізатором за рН 3-5 дає змогу окислити 30-65% органічних домішок до CO_2 . Алкілбензолсульфонати окислюються пероксидом водню до CO_2 на 98%. Незважаючи на високу ефективність застосування H_2O_2 , цей метод не одержав поки що широкого впровадження внаслідок високої вартості H_2O_2 .

Озон

Озон має дуже високу окислювальну здатність ($E_0 = +2,07 \text{ В}$; в лужному середовищі $E_0 = 1,24 \text{ В}$) і за нормальної температури руйнує багато органічних сполук. Під час озонування одночасно відбуваються окиснення домішок, знебарвлення, дезодорація, знезараження стічної води та насичення її киснем.

Озон - це світло-блакитний газ з характерним запахом, алотропна видозміна кисню. Молекула озону триатомна й має трикутну будову (рис. 9.3). За тиску 0,1 МПа і 0°C в 1 дм^3 води розчиняється 1,42 г озону, при 10°C – 1,04 г, при 30°C – 0,45 г. Розчинність озону у воді залежить від величини рН та кількості домішок у воді. За наявності кислот і солей розчинність озону у воді зростає, за наявності лугів - зменшується.

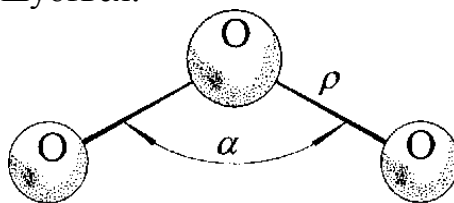
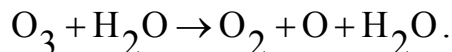


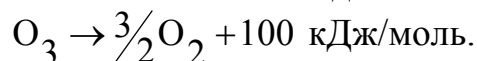
Рисунок 9.3 - Будова молекули озону

Озон дисоціює на повітрі та у водному розчині, перетворюючись на кисень. У водному розчині озон дисоціює швидше. Розкладання озону у воді різко зростає в разі підвищення рН та температури. Стійкість озону в нейтральному та кислому середовищах пов'язана з утворенням асоціатів HO_3^+ , гідратна оболонка яких уповільнює реакцію

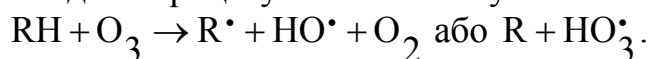


Розкладання озону у воді прискорюється за наявності активованого вугілля, металів змінної валентності (мангану, кобальту, заліза), деяких оксидів (P_2O_5), пероксиду барію BaO_2 . Такі матеріали, як фторо- та хлоровмісні пластмаси, скло, деякі метали, не впливають на стійкість озону.

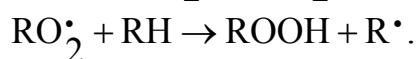
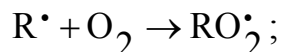
В основу промислового одержання озону покладено реакцію розщеплення молекули кисню на атоми під дією тихого або бар'єрного розряду. Висока реакційна здатність озону зумовлена великою надлишковою енергією молекули



Озон реагує з насиченими органічними сполуками з утворенням вільних радикалів. Лімітуючою стадією процесу є вплив озону на зв'язок $\text{C} - \text{H}$



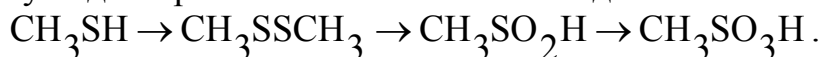
Радикали R^\bullet , які утворюються в атмосфері кисню, переважно перетворюються на пероксирадикали помірної активності. Тому ланцюгова реакція окиснення може виникнути лише за достатньо високої температури, коли швидкість реакції зростання ланцюга перевищує швидкість реакції його обривання. За невисокої температури окиснення озоном відбувається як неланцюгова реакція з утворенням гідроксигідропероксидів:



Наприклад, під час окиснення озоном аліфатичних спиртів утворюються нестійкі гідроксигідроперокси, які розкладаються до альдегідів (у разі окиснення вторинних спиртів). Альдегіди, в свою чергу, окислюються до надкислот, які розкладаються в розбавлених водних розчинах до органічних кислот та пероксиду гідрогену. Паралельно може відбуватися реакція окиснення гідроксильного радикала.

Проте насправді пероксид гідрогену не нагромаджується і витрата озону **Кисень повітря (молекулярний кисень)**

Молекулярний кисень є досить ефективним окисником з $E_0 = +1,229 \text{ В}$. Тому його використовують для окиснення багатьох домішок: гідрогенсульфуру та його солей, сульфуровмісних сполук, меркаптиду, метилмеркаптану та інших речовин з неприємним запахом. Наприклад, окиснення метилмеркаптану киснем повітря у водних розчинах включає такі стадії:



Легко окислюються киснем повітря феноли, з якими відбуваються глибокі структурні перетворення: вони гідроксильють, утворюють хінони, оксихіно-

ни, карбонові, гумінові кислоти, пероксидні сполуки. Подальше окиснення може призвести до утворення оксиду карбону (IV) та води. Багатоатомні феноли окислюються інтенсивніше, ніж одноатомні, особливо за рН 7. Метод окиснення молекулярним киснем застосовують для очищення нафтовмісних стічних вод в окислювальних баштах, де відбувається не тільки процес хімічного окиснення, а й окиснення мікроорганізмами, які розвиваються на внутрішніх поверхнях башти.

2. Використання випромінювань для обробки води

Для деструкції речовин, що забруднюють воду, є сенс використовувати ті види випромінювань, енергія яких достатня для розриву зв'язків в молекулах, або для іонізації атомів речовин. Крім того, можуть використовуватися випромінювання, які пригнічують життєдіяльність мікроорганізмів. Для обробки води використовуються наступні види випромінювань:

1. Електромагнітні хвилі.

2. Випромінювання, що виникають при радіоактивному розпаді, - іонізуючі випромінювання (потоки частинок і електромагнітні хвилі).

3. Акустичні випромінювання.

Для обробки води можуть бути застосовані світлові промені, рентгенівське і γ -ізлучение. Характеристики цих випромінювань приведені в таблиці 9.1.

Таблиця 9.1 - Характеристики деяких видів електромагнітних випромінювань

<i>Вид випромінювання</i>	<i>Довжина хвилі, λ, м</i>	<i>Частота ν, с^{-1}</i>	<i>Енергія випромінювання, E, eB</i>
Інфрачервоні промені	10^{-4} - $7,6 \cdot 10^{-7}$	$3 \cdot 10^{12}$ - $3,9 \cdot 10^{14}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$ -1,6
Видимі світлові промені	$7,6 \cdot 10^{-7}$ - $4 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{14}$ - $7,6 \cdot 10^{14}$	1,6-3,1
Ультрафіолетові промені	$4 \cdot 10^{-7}$ - $2 \cdot 10^{-7}$	$7,6 \cdot 10^{14}$ - $1,5 \cdot 10^{17}$	3,1-619,0
Рентгенівські промені	$2 \cdot 10^{-7}$ - $6 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{17}$ - $4,8 \cdot 10^{19}$	619 - $2 \cdot 10^5$
γ -випромінювання	$6 \cdot 10^{-17}$ - $7,4 \cdot 10^{-14}$	$4,8 \cdot 10^{19}$ - $4,1 \cdot 10^{21}$	$2 \cdot 10^5$ - $1,7 \cdot 10^7$

Чим коротше довжина хвилі і вище її частота, тим більш могутні кванти складають потік випромінювання. При попаданні кванта випромінювання в молекулу або атом речовини може відбутися або віддзеркалення, або його поглинання. Якщо енергія кванта більше енергії хімічного зв'язку, то молекула розпадається на атоми початкових речовин. Якщо ж енергія кванта більше енергії іонізації, то окрім руйнування молекул відбувається іонізація атомів (відрив від них електронів). Враховуючи, що енергія хімічного зв'язку знаходиться в межах 1-10 eB (~30-100 ккал/моль), можна зробити висновок – для деструкції молекул забруднень води є сенс використовувати ультрафіолетові, рентгенівські і γ -промені.

Реакції, що протікають під дією випромінювання (радіації), називаються **радіохімічними**. Якщо використовують світлові промені – **фотохімічними**.

Руйнування речовин під дією випромінювання (світла) називається **радіолізом** (фотолізом). Фотосинтез – синтез речовин під дією світла. Синтез протікає зазвичай, якщо енергії квантів недостатньо для деструкції молекул, але достатньо для їх збудження. При цьому можливо і протікання реакцій заміщення.

Всі фотохімічні реакції підкоряються **закону Гроттуса**: хімічні перетворення речовин може викликати тільки те світло, яке цією речовиною поглинається. Відбиті речовиною промені, а також що пройшли крізь нього, не викликають ніяких хімічних перетворень. Це пов'язано з тим, що хімічні перетворення можуть зазнавати тільки молекули, збуджені поглиненням світлом. При цьому дотримується **закон Ейнштейна**: число атомів або молекул, що піддалися первинному фотохімічному перетворенню, дорівнює числу поглинених ним квантів світла. Окрім первинних, можуть бути і вторинні перетворення у разі каталітичної дії первинних перетворень.

Зі світлових променів **ультрафіолетові** мають найбільшу енергію і здатні руйнувати органічні забруднення води. Складні органічні речовини руйнуються до простіших, розриваються кільця в багатьох циклічних сполуках. Хороший ефект дає сумісне застосування опромінювання і окислювачів, наприклад – одночасне опромінювання і додавання у воду перекису водню H_2O_2 для очищення води від отрутохімікатів.

Ультрафіолетове випромінювання руйнує білкові молекули (ДНК), ферменти і цитоплазму (тіло кліток), розриває стінки кліток мікроорганізмів, тобто має бактерицидну дію. Встановлено, що бактерицидними є промені довжиною хвилі $2 \cdot 10^{-7}$ – $2,95 \cdot 10^{-7}$ м (200–295 нанометрів), максимум ефективності доводиться на промені з довжиною хвилі 260 нм. Всі види бактерій і спори гинуть вже через 4–8 хвилин після опромінювання. Фізичні й хімічні властивості води при цьому не міняються. Для ефективного знезараження вода має бути прозорою і безбарвною. Товщина шару опромінюваної води має бути не більше 15–20 см.

Для отримання ультрафіолетових променів використовують бактерицидні лампи трьох типів: ртутно-кварцові, аргонно-ртутні та мультихвильові. Ультрафіолетові промені в загальному потоці випромінювання цих ламп складають відповідно 5, 11 і 22%.

Іонізуючим (проникаючим) випромінюванням або радіацією прийнято називати високочастотне електромагнітне випромінювання (рентгенівські промені, γ -промені) і потоки частинок високих енергій (електронів, протонів, α -частинок, нейтронів та ін.). Енергія цих випромінювань значно перевищує енергію іонізації атомів.

Радіація руйнує молекули і атоми, причому найбільшою мірою вражаються складні крупні молекули органічних речовин. Тому іонізуючі випромінювання ефективні в процесах деструкції забруднень, обумовлених присутністю органічних речовин. Наприклад, для окислення речовин, які зумовлюють запахи і присмаки, забарвленість, очищення від нафтопродуктів і СПАР, знищення мікроорганізмів.

Крім того під дією випромінювань відбувається радіоліз води з розкладанням її на H_2 і O_2 , при цьому також виділяється атомарний водень, утворюється перекис водню. Наявність домішок, зокрема – розчинених солей, підси-

лює радіоліз. Продукти радіолізу сприяють протіканню окислювально-відновних процесів у воді.

Ефективне поєднання радіації з аерацією води, при цьому радіація інтенсифікує окислення забруднень киснем повітря. Швидкість окислення пропорційна дозі опромінювання, але повного окислення забруднень не відбувається.

Для опромінювання води використовують дози від 0,1 до 10^6 рад, оптимальні дози встановлюють експериментально. Бактерії гинуть при дозах близько 10000-15000 рад. Недоліком радіації є небезпека додання воді радіоактивності (наведеній активності).

Як джерела випромінювання використовують:

- 1) контейнери з радіоактивними препаратами, наприклад - кобальтом Co^{60} (кобальтова гармата) або цезієм Cs^{137} ;
- 2) відпрацьовані тепловиділяючі елементи (ТВЕЛ) атомних електростанцій;
- 3) прискорювачі частинок;
- 4) рентгенівські трубки. Найчастіше використовують кобальтові гармати, які є джерелами, γ -променів.

Акустичними коливаннями є пружні хвилі частотою від 0 до 10^{12} - 10^{13} герц. Зазвичай їх називають звуковими хвилями і ділять на наступні види:

- ◆ інфразвукові, частотою від 0 до 16 герц;
- ◆ звукові (чутні людиною), частотою від 16 герц до 15-20 кілогерц;
- ◆ ультразвукові, частотою від 15-20 кГц до 1 гігагерца (10^9 Гц);
- ◆ гіперзвукові, частотою 10^9 - 10^{13} Гц.

Основним видом акустичних коливань, використовуваних в очищенні води, є ультразвукові хвилі. Особливістю ультразвуку є велика інтенсивність, яка зумовлює його сильну дію на різні забруднення і на саму воду. Зокрема, у воді може збуджуватися акустична кавітація, для цього при частоті 20 кГц достатньо інтенсивності $0,1 \text{ Вт/см}^2$ (103 Вт/м^2). Крім того бактерії інтенсивно поглинають ультразвук, енергія якого переходить в теплову. При невеликій інтенсивності звуку стимулюється зростання бактерій, проте при підвищенні інтенсивності бактерії перегріваються і гинуть. В той же час ряд фахівців вважає, що загибель бактерій обумовлена руйнуванням їх кліток акустичною кавітацією. Для знищення всіх мікроорганізмів у воді вважається достатньо інтенсивності звуку $J=2 \text{ Вт/см}^2$ при частоті близько 46 кГц. Тривалість дії має бути в межах 2-5 секунд, зміна каламутності води практично не впливає на ефективність знезараження. Товщина шару опромінюваної води (відстань до випромінювача) рекомендується не більше 10 см. Витрати електроенергії складають близько 2-2,5 кВтгод/м³.

Ультразвук може застосовуватися також для інтенсифікації коагуляції шляхом збудження акустичної кавітації і посилення перемішування води. Відоме застосування ультразвуку для запобігання відкладенням також в теплообмінниках і котлах. При коливанні поверхні нагріву з частотою ультразвукових коливань практично вважають неможливим осадження накипу.

3. Електрохімічна деструкція забруднень

Електрохімічне очищення води часто економічно доцільніше, ніж інші методи їх знешкодження. Під час електрохімічного очищення в електролізері відбувається декілька процесів: окиснення на аноді, електрокоагуляція, електрофорез колоїдних часточок, електрофлотація.

У разі електрохімічної обробки води процеси електрохімічного відновлення й окиснення відбуваються відповідно на катоді та на аноді. Катодні процеси зумовлені приєднанням водню або заміщенням електронегативних функціональних груп органічних домішок на водень. Анодні процеси можуть відбуватися в двох напрямках. По-перше, це виділення і взаємодія атомарного кисню з органічними речовинами або взаємодія з ними пероксиду гідрогену, який утворюється внаслідок безпосереднього віддавання електрона аніону органічної молекули. Інший шлях – звичайне окиснення хемосорбованих молекул органічної речовини кисневмісними сполуками.

Як і в разі глибокого окиснення органічних речовин у рідкій або парогазовій фазі, анодне окиснення органічних речовин відбувається з утворенням проміжних або кінцевих продуктів окиснення (альдегідів, кетонів, органічних кислот, CO_2 , H_2O). Перебіг реакцій окиснення залежить від матеріалу електродів, густини струму, концентрації речовин, сольового складу, рН тощо. Наприклад, окиснення спиртів відбувається за схемою



Важливого значення під час електрохімічного окиснення набуває густина струму. За малої густини струму значна частина кисню, який утворюється на аноді, виділяється у вигляді газу кисню і практично не використовується в реакціях окиснення. Правильний підбір матеріалу електрода великою мірою впливає на ефективність електрохімічного окиснення. Найчастіше для виготовлення анодів використовують електропровідні корозійностійкі матеріали: металічні – сталь, нікель, свинець, платину, неметалічні – вугілля, графіт, магнетит, оксиди свинцю (IV), мангану (IV) тощо. Найстійкіший матеріал – платина. Однак її висока вартість змусила виготовляти аноди з титану і вкривати їх тонким шаром (2-3 мкм) платини. Матеріал катода повинен бути хімічно стійким, активним і дешевим.

Додавання хлориду натрію в стічну воду підвищує ефект очищення. Це зумовлено тим, що одночасно в електролітичній ванні відбуваються процеси окислювального хлорування.

У процесі електрохімічного окиснення води на аноді та на катоді виділяються різні продукти електролізу, особливо газу (водень і кисень), які утворюють вибухонебезпечні суміші. З метою запобігання їх змішуванню застосовують діафрагми, які розділяють катодний та анодний простір. До матеріалу діафрагми ставляться такі вимоги: механічна міцність, хімічна стійкість та достатня пористість для того, щоб падіння напруги в ній було невелике. Для виготовлення діафрагм використовують кераміку, азбест, скло, дерево тощо. Останнім часом часто застосовують іонітні мембрани завдяки їхній вибіркової іонній провідності. Очищення стічних вод відбувається внаслідок перебігу реакцій на

обох електродах. В електрохімічних окисно-відновних процесах багато токсичних речовин змінюється, й утворюються інші, менш токсичні речовини. Іноді сполуки, які утворюються, мають малу розчинність у воді і випадають в осад.

4. Магнітна обробка води

Хімічно чиста вода є діамагнетиком і практично нездібна до намагнічення. Проте домішки води можуть більшою мірою піддаватися дії магнітного поля. Основними чинниками, що діють тут, є орієнтація диполів уздовж ліній магнітного поля і руху заряджених частинок під дією сили Лоренца. Відомо, що сила Лоренца визначається співвідношенням:

$$F=q[V, B], \quad (9.4)$$

де q - величина заряду частинки;

V - швидкість руху її;

B - магнітна індукція.

Траєкторія зарядженої частинки в постійному однорідному магнітному полі має вид спіралі з кривизною, зворотно пропорційною швидкості руху. Ферромагнітні частинки взагалі притягуватимуться до полюсів.

Якщо ж частинки забруднень рухатимуться уздовж магнітних силових ліній, то на них діятиме магнітна сила F_M

$$F_M = \mu \cdot \chi_{уд.} \cdot H \cdot \text{grad}H; \quad (9.5)$$

де $\chi_{уд.}$ - питома магнітна проникність

$$\chi_{уд.} = \frac{\chi}{\rho}, \quad (9.6)$$

де ρ - щільність речовини частинки;

$\text{grad} \cdot H$ - градієнт магнітного поля, він виникає внаслідок неоднорідності магнітного поля у полюсів.

Очевидно, що якщо в полі потраплять частинки з різних речовин з різною магнітною проникністю, то на них діятимуть різні за величиною магнітні сили.

Звідси витікає, що частина частинок може прискорюватися під дією поля, а інша частина – гальмується.

Ось на використанні перерахованих явищ і засновано застосування магнітної обробки в процесах очищення води. При цьому обробці може піддаватися як сама забруднена вода, так і розчини реагентів, що додаються в неї (магнітна активація розчинів). Застосування магнітного поля дуже розвинене в збагаченні корисних копалини.

Для обробки води можуть застосовуватися постійні магніти і електромагніти. Постійні магніти виготовляються із сплавів заліза, нікелю, кобальту і алюмінію (сплави ЮНДК) або сплавів заліза і барію (сплави БІ і БА). Вони забезпечують напруженість магнітного поля в межах 40-120 кА/м і питомої магнітної енергії 5-36 кДж/м³. Такі характеристики дозволяють віднести поле постійних магнітів до середніх магнітних полів.

У 1 м³ міститься 55560 молів Н₂О, тоді питома магнітна енергія складе не більше 0,001 кДж/моль. Така енергія незрівняна не тільки з енергією хімічного

зв'язку (~ 96 кДж/моль), але навіть з енергіями фізичної адсорбції 4,8-9,6 кДж/моль), теплового руху молекул ($\sim 2,5$ кДж/моль) і вандерваальсових зв'язків між молекулами (5-10 кДж/моль). Електромагніти можуть забезпечувати і великі енергії поля, але все таки недостатні для практичної дії на фізико-хімічні процеси очищення води. В той же час можливою сферою застосування магнітних полів залишаються нерівноважні процеси виділення твердої фази з води: коагуляція, кристалізація солей і накипоутворення. У цих випадках навіть невеликій енергії магнітного поля може опинитися достатнім для дії на кінетику процесів.

Імпульсні електромагнітні поля можуть досягти подібної енергії в імпульсі, тому і застосування їх для активації процесів виділення накипу з води або коагуляції найдоцільніше.

Контрольні питання

1. До яких процесів застосовують термін «окиснення»?
2. До яких процесів застосовують термін «відновлення»?
3. Як проходить окисно-відновна реакція?
4. Які параметри характеризують окисно-відновну здатність системи?
5. Які окиснювачі застосовують в практиці очищення води?
6. Як протікає знешкодження домішок води хлором або його сполуками?
7. Для чого і як будують криві хлоропоглинальності?
8. Як визначають дозу хлору?
9. Від чого залежить вид кривої хлоропоглинальності?
10. Як застосовують сполуки Мангану для окиснення ряду органічних речовин?
11. Як застосовують пероксид гідрогену як окисник?
12. Охарактеризуйте озон як окисник.

РЕКОМЕНДОВАНИЙ СПИСОК ДЖЕРЕЛ

1. Запольський А. К. Водопостачання, водовідведення та якість води / А. К. Запольський. – К. : Вища школа, 2005. – 674 с.
2. Куликов Н. И. Теоретические основы очистки воды : учеб. пособие / Н. И. Куликов, А. Я. Найманов, Н. П. Омельченко, В. Н. Чернышев. – Донецк : Ноулидж, 2009. – 299 с.
3. Запольський А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підруч. / А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін та ін. – К. : Лібра, 2000. – 552 с.
4. Тугай А. М. Водопостачання / А. М. Тугай, В. О. Орлов. – Рівне : РДТУ, 2001. – 429 с.
5. Григорьева Л. С. Физико-химическая оценка качества и водоподготовка природных вод / Л. С. Григорьева. – М. : Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2011. – 152 с.
6. Орлов В. О. Водоочисні фільтри із зернистою засипкою / В. О. Орлов. – Рівне : НУВГП, 2005. – 163 с.
7. Орлов В. О. Технологія підготовки питної води: навч. посіб. / В. О. Орлов, А. М. Орлова, В. О. Зошук. – Рівне : НУВГП, 2010. – 176 с.
8. Горев Л. Н. Радиоактивность природных вод: Навч. посібник / Л. Н. Горев, В. І. Пелешенко, В. К. Хільчевський. – К. : Вища шк., 1993. – 174 с.
9. Миклашевский Н. В. Чистая вода. Системы очистки и бытовые фильтры / Н. В. Миклашевский, С. В. Королькова. – С.-Пб.: ВНВ-Санкт-Петербург, изд. группа «Арлит», 2000. – 240 с.
10. Коростелев Д. П. Водный режим и обработка радиоактивных вод от атомных электростанций / Д. П. Коростелев. – М. : Энергоатомиздат, 1983. – 240 с.
11. Слесаренко В. Н. Опреснение морской воды / В. Н. Слесаренко. – М. : Энергоатомиздат, 1991. – 278 с.
12. Смагин В. Н. Обработка воды методом электродиализа / В. Н. Смагин. – М. : Стройиздат, 1986. – 170 с.
13. Аюкаев Р. Н. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды / Р. Н. Аюкаев, В. З. Мельцер. – Л. : Стройиздат, 1985. – 120 с.
14. Запольский А. К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / А. К. Запольский, А. А. Баран. – Л. : Химия, 1987. – 204 с.
15. Яковлев С. В. Технология электрохимической очистки воды / С. В. Яковлев, И. Г. Краснобородько, В. М. Рогов. – Л. : Стройиздат, 1987. – 312 с.
16. Яковлев С. В. Биологические процессы в очистке сточных вод / С. В. Яковлев, Т. А. Карюхина. – М. : Стройиздат, 1980. – 200 с.
17. Журба М. Г. Водоснабжение. Проектирование систем и сооружение / М. Г. Журба, Л. И. Соколов, Ж. М. Говорова – М. : АСВ, 2004. – в 3х т.
18. Цифровий репозиторій ХНУМГ [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://eprints.kname.edu.ua>.

Навчальне видання

СОРОКІНА Катерина Борисівна

**Теоретичні основи технології очистки води
(Теоретичні основи водопідготовки)**

Конспект лекцій

*(для студентів 3 курсу денної і заочної форм навчання
за напрямами підготовки 6.060101 – Будівництво
(фахове спрямування «Водопостачання та водовідведення») і
6.060103 – Гідротехніка (водні ресурси))*

Відповідальний за випуск *Г. І. Благодарна*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *К. Б. Сорокіна*

План 2014, поз. 41Л

Підп. до друку 19.01.2015	Формат 60x84 /16
Друк на ризографі.	Ум.-друк. арк. 3,8
Зам. №	Тираж 50 пр.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет міського господарства

імені О. М. Бекетова,

вул. Революції, 12, Харків, 61002

Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 4705 від 28.03.2014 р.